

Rhodium-Komplexe
mit den zwei-, drei- und vierzähligen P-Liganden
Bis(diphenylphosphino)amin, 1.1.1-Tris(diphenylphosphinomethyl)-
ethan und Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan

von
Ewald F. Hohenberger
aus
Forchheim



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546215_0037

Rhodium-Komplexe
mit den zwei-, drei- und vierzähligen P-Liganden
Bis(diphenylphosphino)amin, 1.1.1-Tris(diphenylphosphinomethyl)-
ethan und Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Ewald F. Hohenberger

aus

Forchheim

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung:

29. 2. 1980

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter: Prof. Dr. J. Ellermann

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. W. P. Fehlhammer

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. J. Ellermann
ausgeführt

Herrn Prof. Dr. J. Ellermann danke ich für zahlreiche Anregungen und Ratschläge sowie für die großzügige Förderung meiner Arbeit.

Den Herren Prof. Dr. K. Geibel, Priv. Doz. Dr. F. Dickert und besonders Dr. M. Moll gilt mein Dank für wertvolle Hilfen bei der Diskussion der Kernresonanzspektren.

Herrn Prof. Dr. G. Thiele und den Herren Dr. A. Pürzer und Dr. W. Kehr danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

Herrn Prof. Dr., Dr. h.c. H. Behrens gilt mein Dank für das mir stets entgegengebrachte Vertrauen.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
ALLGEMEINER TEIL	1
<u>I. KAPITEL</u>	1
<u>Über neue Rhodium(I)-Komplexe des Bis(diphenylphosphino)amins und über die Fixierung kleiner Moleküle an derartige Komplexe</u>	
1. Einleitung	1
2. Präparative Ergebnisse	5
2.1 Die Darstellung von $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNEPR}_2)_2]\text{X}$ (E = H, D; X = Cl, PF ₆ ; R = C ₆ H ₅)	5
2.2 Die Darstellung von $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{X}$ (X = Cl, PF ₆ ; R = C ₆ H ₅)	6
2.3 Oxidative Additionsreaktionen von Sauerstoff, Schwefel und Kohlenstoffdisulfid an $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNEPR}_2)_2]\text{X}$ (E = H, D; X = Cl, PF ₆ ; R = C ₆ H ₅)	7
2.4 Die Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6$ (R = C ₆ H ₅) mit SO ₂	8
2.5 Die Darstellung eines zweikernigen Rhodium(I)- Komplexes des Bis(diphenylphosphino)amins	9
3. Leitfähigkeiten	9
4. Spektrometrische Untersuchungen	10
4.1 Schwingungsspektren	10
4.2 ³¹ P-PFT-NMR- und ¹ H-NMR-Spektren	31

5. Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6$ 43
 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

II. KAPITEL

50

Dicarbonyl-, Carbamoyl-carbonyl- und Carbomethoxo-carbonyl-Komplexe des Rhodiums mit den tri- und tetrater-
 tiären Phosphinliganden $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3$ und $\text{C}(\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_4$

1. Einleitung 50
2. Präparative Ergebnisse 52
- 2.1 Die Darstellung der Dicarbonyl-Komplexe 52
 $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}']\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3$,
 $-\text{CH}_2\text{PR}_2$)
- 2.2 Die Umsetzungen mit flüssigem Ammoniak 53
- 2.3 Die Umsetzungen der Carbamoyl-carbonyl-Komplexe 55
 $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}'$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3$,
 $-\text{CH}_2\text{PR}_2$) mit Methanol
3. Spektrometrische Untersuchungen 57
- 3.1 Schwingungsspektren 57
- 3.1.1 IR- und Raman-Spektren der Komplexe $[\text{Rh}(\text{CO})_2-$ 57
 $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}']\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{PR}_2$)
- 3.1.2 IR- und Raman-Spektren der Komplexe $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CO}-$ 59
 $\text{NH}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}'$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{PR}_2$)
- 3.1.3 IR- und Raman-Spektren der Komplexe $(\mu\text{-CO})_2-$ 63
 $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}']_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{PR}_2$)

3.1.4 IR-Spektren der Komplexe $\text{Rh}(\text{CO})(\text{COOCH}_3)(\text{R}_2\text{P}-\text{CH}_2)_3\text{CR}'$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{PR}_2$)	67
3.2 ^{31}P -PFT-NMR-Spektren	69
3.2.1 ^{31}P -PFT-NMR-Spektren der Komplexe $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{P}-\text{CH}_2)_3\text{CR}']\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{PR}_2$)	69
3.2.2 ^{31}P -PFT-NMR-Spektren der Komplexe $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CONH}_2)-(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}'$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{PR}_2$)	71
EXPERIMENTELLER TEIL	73
1. Allgemeine Vorbemerkungen	73
2. Bemerkungen zu den Messungen	74
3. Darstellung der Ausgangsverbindungen	80
4. Beschreibung der Versuche	80
4.1 Di[bis(diphenylphosphino)amin-P,P'] rhodium(I)-chlorid $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)	80
4.2 Di[bis(diphenylphosphino)amin-P,P'] rhodium(I)-hexafluorophosphat(V) $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)	81
4.3 Di[bis(diphenylphosphino)-N-deutero-amin-P,P'] - rhodium(I)-chlorid $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNDPR}_2)_2]\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)	82
4.4 Di[bis(diphenylphosphino)-N-deutero-amin-P,P'] - rhodium(I)-hexafluorophosphat(V) $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNDPR}_2)_2]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)	82
4.5 Carbonyl-di[bis(diphenylphosphino)amin-P,P'] rhodium(I)-chlorid $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)	83
4.6 Carbonyl-di[bis(diphenylphosphino)amin-P,P'] rhodium(I)-hexafluorophosphat(V)-Aceton(1/1) $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)	84

- 4.7 Di[bis(diphenylphosphino)amin-P,P'] -di-sauerstoff- 84
rhodium(III)-chlorid $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{Cl}$
($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)
- 4.8 Di[bis(diphenylphosphino)amin-P,P'] -di-sauerstoff- 85
rhodium(III)-hexafluorophosphat(V)-Aceton(2/1)
 $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)
- 4.9 Di[bis(diphenylphosphino)-N-deutero-amin-P,P'] -di- 86
sauerstoff-rhodium(III)-chlorid $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PND-}$
 $\text{PR}_2)_2]\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)
- 4.10 Di[bis(diphenylphosphino)-N-deutero-amin-P,P'] -di- 86
sauerstoff-rhodium(III)-hexafluorophosphat(V)-
Aceton- d_6 (2/1) $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNDPR}_2)_2]\text{PF}_6 \cdot 0.5 (\text{CD}_3)_2\text{CO}$
($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)
- 4.11 Di[bis(diphenylphosphino)amin-P,P'] -di-schwefel- 87
rhodium(III)-chlorid $[\text{Rh}(\text{S}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{Cl}$
($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)
- 4.12 Di[bis(diphenylphosphino)amin-P,P'] -di-schwefel- 88
rhodium(III)-hexafluorophosphat(V) $[\text{Rh}(\text{S}_2)(\text{R}_2\text{P-}$
 $\text{NHPR}_2)_2]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)
- 4.13 Di[bis(diphenylphosphino)amin-P,P'] - η^2 -kohlenstoff- 89
disulfid-rhodium(III)-chlorid $[\text{Rh}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{R}_2\text{PNH-}$
 $\text{PR}_2)_2]\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)
- 4.14 Di[bis(diphenylphosphino)-N-deutero-amin-P,P'] - η^2 - 89
kohlenstoffdisulfid-rhodium(III)-chlorid $\text{Rh}(\eta^2\text{-}$
 $\text{CS}_2)(\text{R}_2\text{PNDPR}_2)_2]\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)
- 4.15 Di[bis(diphenylphosphino)amin-P,P'] - η^2 -sulfato-rho- 90
dium(III)-hexafluorophosphat(V) $[\text{Rh}(\eta^2\text{-SO}_4)(\text{R}_2\text{PNH-}$
 $\text{PR}_2)_2]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

- 4.16 μ -Carbonyl-di[μ -bis(diphenylphosphino)amin-P,P']- 91
bis[chloro-rhodium(I)] (μ -CO)(μ -R₂PNHPR₂)₂(RhCl)₂
(R = C₆H₅)
- 4.17 Darstellung der Dicarbonyl-Komplexe [Rh(CO)₂(R₂P- 92
CH₂)₃CR']PF₆ (R = C₆H₅; R' = CH₃, -CH₂PR₂)
- 4.17.1 Dicarbonyl-[1.1.1-tris(diphenylphosphinomethyl)- 93
ethan-P,P',P'']-rhodium(I)-hexafluorophosphat(V)
[Rh(CO)₂(R₂PCH₂)₃CCH₃]PF₆ (R = C₆H₅)
- 4.17.2 Dicarbonyl-[tetrakis(diphenylphosphinomethyl)me- 93
than-P,P',P'']-rhodium(I)-hexafluorophosphat(V)
[Rh(CO)₂(R₂PCH₂)₃CCH₂PR₂]PF₆ (R = C₆H₅)
- 4.18 Darstellung der Carbamoyl-carbonyl-Komplexe 93
Rh(CO)(CONH₂)(R₂PCH₂)₃CR' (R = C₆H₅; R' = CH₃,
-CH₂PR₂)
- 4.18.1 Carbamoyl-carbonyl-[1.1.1-tris(diphenylphosphino- 94
methyl)ethan-P,P',P'']-rhodium(I) Rh(CO)(CONH₂)-
(R₂PCH₂)₃CCH₃ (R = C₆H₅)
- 4.18.2 Carbamoyl-carbonyl-[tetrakis(diphenylphosphino- 94
methyl)methan-P,P',P'']-rhodium(I) Rh(CO)(CONH₂)-
(R₂PCH₂)₃CCH₂PR₂ (R = C₆H₅)
- 4.19 Darstellung der CO-verbrückten Komplexe (μ -CO)₂- 95
[Rh(R₂PCH₂)₃CR']₂ (R = C₆H₅; R' = CH₃, -CH₂PR₂)
- 4.19.1 Di- μ -carbonyl-bis[1.1.1-tris(diphenylphosphino- 96
methyl)ethan-P,P',P'']-di-rhodium(O) (μ -CO)₂[Rh-
(R₂PCH₂)₃CCH₃]₂ (R = C₆H₅)
- 4.19.2 Di- μ -carbonyl-bis[tetrakis(diphenylphosphinome- 96
thyl)methan-P,P',P'']-di-rhodium(O) (μ -CO)₂[Rh-
(R₂PCH₂)₃CCH₂PR₂]₂ (R = C₆H₅)

4.20 Carbomethoxo-carbonyl-[1.1.1-tris(diphenylphosphi-	96
nomethyl)ethan-P,P',P'']-rhodium(I) $\text{Rh}(\text{CO})(\text{COOCH}_3)-$ $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)	
4.21 Carbomethoxo-carbonyl-[tetrakis(diphenylphosphino-	97
methyl)methan-P,P',P'']-rhodium(I) $\text{Rh}(\text{CO})(\text{COOCH}_3)-$ $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)	
Literaturverzeichnis	98
ZUSAMMENFASSUNG	111

ALLGEMEINER TEIL

I. KAPITEL

Über neue Rhodium(I)-Komplexe des Bis(diphenylphosphino)-amins und über die Fixierung kleiner Moleküle an derartige Komplexe

1. Einleitung

Innerhalb des vergangenen Jahrzehnts hat das Interesse an der Chemie des Rhodiums stark zugenommen. So wurden zahlreiche neue Neutralkomplexe des Rhodium(I) mit ein-zähnigen Organophosphinen dargestellt und beschrieben [1-10]. Eingehend untersucht wurden in diesem Zusammenhang auch halogenverbrückte, Organophosphin-haltige, zweiker-nige Rhodium(I)-Komplexe [11-15], Halogeno-nitrosyl-orga-nophosphin-Komplexe des Rhodiums [16, 17] sowie eine Rei-he "oxidativer Additionsreaktionen" [2, 18-29] an derar-tige Rhodium(I)-Komplexe, von denen insbesondere jene mit Molekülen wie O_2 [18-22], CS_2 [23, 24], COS [23, 25], CO_2 [26], P_4 [27], CH_3I [28] und Chinonen [29] hervorgehoben werden sollen.

Innerhalb der Reihe neuer kationischer Rhodium(I)-Kom-plexe mit ein-zähnigen Organophosphinen [30, 31] sei be-sonders auf jene hingewiesen, die neben den Organophos-phinliganden noch Diene [31-37], ein- [38] und zweizähnige

[39, 40] N-Donorliganden, Nitrosyl- [41-43] oder Thiocarbonylgruppen [44, 45] enthalten. Bei einigen kationischen Organophosphin-haltigen Rhodium(I)-Komplexen wurde auch eine Koordination der Anionen ClO_4^- [46] und BPh_4^- [47] beobachtet.

Besonders groß ist die Gruppe jener Rhodium(I)-Komplexe mit zweizähligen Liganden, deren eine Donorfunktion ein P-Atom ist, die zweite jedoch entweder ein Stickstoffatom [48, 49] oder eine olefinische Doppelbindung [50-56] enthält. Erwähnt seien auch noch Rhodium(I)-Komplexe mit zweizähligen Organophosphinliganden, deren P-Donatoren über extrem lange Kohlenwasserstoff- [57-59] oder Etherbrücken [60] verbunden sind. Bei ersteren wurde auch eine zweizählig-dimetallische [57], bei letzteren eine dreizählig-monometallische Wirkungsweise [60] der Liganden beobachtet, wobei als dritter Donor das Sauerstoffatom fungiert.

Kationische Rhodium(I)-Komplexe mit zweizähligen Organophosphinen des Typs $\text{RR}'\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PRR}'$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$, $n = 1 - 4$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$, $n = 2$) sind zum Teil seit längerem bekannt [61-65]. Neben der zweizählig-monometallischen [61-65] wurde auch eine zweizählig-dimetallische Wirkungsweise [66-70] dieses Ligandentyps in kationischen [66, 67] und neutralen [68-70] Rhodium(I)-Komplexen beobachtet.

Weiterhin wurden "oxidative Additionsreaktionen" von Sauerstoff [71-74] und Schwefel [75] an kationische Rho-

dium(I)-Komplexe mit zweizähnigen Organophosphinen untersucht und außerdem neue Derivate wie z.B. BX_3 -Addukte ($X = Cl, Br$) [76] und Nitrosyl-Derivate [77-79] dargestellt. Die Koordination einer Phenylgruppe des BPh_4^- -Anions an das Rhodium wurde bei einem kationischen Rhodium(I)-Komplex mit dem zweizähnigen Liganden (o-Vinylphenyl)diphenylphosphin beobachtet [80].

Im Gegensatz dazu wurde das komplexchemische Verhalten von Phosphinoaminen des Typs $R_2PNR'PR_2$ ($R = \text{Alkyl, Phenyl}$; $R' = \text{Alkyl, Phenyl}$) bisher nur wenig untersucht. Payne und Walker [81] beschrieben Molybdänkomplexe der Zusammensetzung $Mo(CO)_4(R_2PNR'PR_2)$ [$R = C_6H_5, R' = CH_3, C_2H_5, CH(CH_3)_2$] und konnten einen Vertreter dieser Spezies ($R = C_6H_5, R' = C_2H_5$) auch durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisieren [82]. Verbindungen vom Typ $M(R_2PNR'PR_2)_2X_2$ wurden sowohl von Payne et al. [83] ($R = C_6H_5, R' = C_2H_5$; $M = Ni, X = Cl, Br, I, SCN$; $M = Pd, X = Cl$) als auch von Seidel und Alexiev [84] ($R = R' = C_6H_5$; $M = Ni, X = Cl, Br, I, NCS$) dargestellt. Letztgenannte Autoren beschreiben auch kationische Nickelkomplexe der Zusammensetzung $[Ni(R_2PNR'PR_2)_2]ClO_4$ und $[Ni(R_2PNR'PR_2)_2X]ClO_4$ ($R = R' = C_6H_5$; $X = Cl, Br, I, NCS$) [84]. Weiterhin sind noch Komplexe von Eisen [85, 86], Wolfram [87] und Gold [88] mit N-substituierten Phosphinoaminen bekannt. Das komplexchemische Verhalten von vergleichbaren N,N-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäureestern $R_2PN(CHR'CO_2Me)PR_2$ [$R = C_6H_5, R' = H, CH_3, CH(CH_3)_2, (CH_2)_2SCH_3$]

gegenüber Mn, Pd, Pt, Rh und den Metallen der VI. Nebengruppe wurde erst kürzlich von W. Beck et al. [89, 90] eingehend untersucht. Neben der chelatisierenden, zweizähnig-monometallischen Wirkungsweise [81-86, 89, 90] von N-substituierten Phosphinoaminen konnte auch die metallverbrückende, zweizähnig-dimetallische [87-89] beobachtet werden.

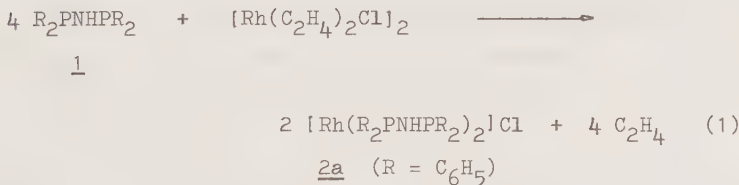
Das unsubstituierte Bis(diphenylphosphino)amin $R_2PNH-PR_2$ (1) ($R = C_6H_5$), das auf verschiedenen Synthesewegen [91-93] zugänglich ist, wurde als Komplexligand bisher vergleichsweise kaum untersucht. 1 ist, wie insbesondere J. Ellermann et al. zeigen konnten [93-95, 97-99], in komplexchemischer Hinsicht von speziellem Interesse. Als 1,3-difunktioneller P-Ligand kann 1 sowohl chelatisierend [81, 93, 94] als auch metallverbrückend [88, 95] wirken. Weiterhin ist der Wasserstoff der NH-Gruppe zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt [88, 94] und kann außerdem durch Metalle [96, 97], wie z.B. Lithium [88, 98] ersetzt werden. Bisher konnten folgende Verbindungen dargestellt werden: $Mo(CO)_4R_2PNHPR_2$ [81], $Cr(CO)_4R_2PNHPR_2$ [93], $Co_2(CO)_6(\mu-R_2PNHPR_2)$ [95] und $(AuCl)_2(\mu-R_2PNHPR_2)$ [88]. Ferner wurden von Ellermann und Mader [94] Iridium(I)- und Platin(II)-Komplexe des Bis(diphenylphosphino)amins in jüngster Zeit eingehend untersucht. Da vom homologen Rhodium bisher keinerlei Komplexe mit unsubstituiertem Bis(diphenylphosphino)amin R_2PNHPR_2 (1) ($R = C_6H_5$) bekannt sind, war es für mich

von Interesse, das komplexchemische Verhalten von 1 gegenüber $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ mit dem Ziel der Darstellung neuer kationischer Rhodium(I)-Komplexe zu untersuchen und deren Reaktionsweisen, insbesondere im Hinblick auf die Fixierung kleiner Moleküle bzw. oxidative Additionsreaktionen, zu studieren [99].

2. Präparative Ergebnisse

2.1 Die Darstellung von $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNEPR}_2)_2]\text{X}$ ($\text{E} = \text{H}, \text{D}; \text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6; \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Setzt man R_2PNHPR_2 (1) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), gelöst in Benzol, bei Raumtemperatur mit in Methanol suspendiertem $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ im Molverhältnis 4:1 um, so entsteht unter Eliminierung von Ethen der Komplex 2a [Gl. (1)].

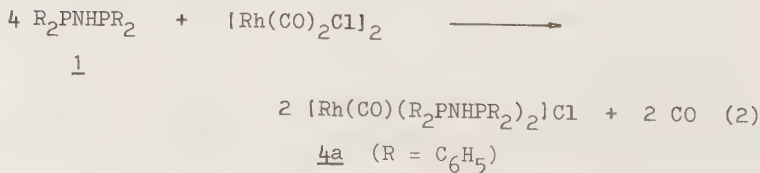


Durch Umsetzung mit NH_4PF_6 läßt sich in 2a das Cl^- -Ion gegen PF_6^- austauschen und man erhält $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6$ (2b).

Um in den später zu besprechenden Schwingungsspektren die Schwingungen der NH-Gruppe eindeutig zuordnen zu können, war es notwendig, die homologen N-Deuterokomplexe $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNDPR}_2)_2]\text{X}$ (3) (a: X = Cl, b: X = PF_6) darzustellen. Sie sind aus 2a, b durch H/D-Austausch mit CD_3OD bzw. mit einem $\text{CD}_3\text{OD}/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ -Gemisch analysenrein zugänglich. In diesem Zusammenhang erscheint es bemerkenswert, daß $\text{R}_2\text{PND-PR}_2$ nicht ohne weiteres durch einfachen H/D-Austausch aus 1 erhältlich ist [98].

2.2 Die Darstellung von $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{X}$ (X = Cl, PF_6 ;
R = C_6H_5)

Leitet man Kohlenmonoxid in eine methanolische Lösung von $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{Cl}$ (2a) bzw. in eine acetonische Lösung von $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6$ (2b) ein, so entstehen die vermutlich tetragonal-pyramidalen (Begründung s. später) Komplexe $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{X}$ (4) (a: X = Cl, b: X = PF_6) 4b kristallisiert aus acetonischer Lösung mit 1 Mol Solvens aus. Direkt zugänglich wird 4a, wenn man 1 mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ im Molverhältnis 4:1 in Benzol bei 20°C umsetzt [Gl. (2)].

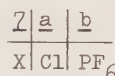
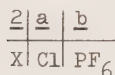


2.3 Oxidative Additionsreaktionen von Sauerstoff, Schwefel
und Kohlenstoffdisulfid an $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNEPR}_2)_2]\text{X}$ ($\text{E} = \text{H}$,
 D ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Mit Sauerstoff reagiert $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{Cl}$ (2a) in CH_3OH bzw. $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6$ (2b) in Aceton zu den oktaedrischen Komplexen $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{X}$ (5) (a: $\text{X} = \text{Cl}$, b: $\text{X} = \text{PF}_6$). 5b enthält, wenn es aus der Reaktionslösung fein verteilt anfällt, ca. 0.5 Mol Aceton. Da in den Schwingungsspektren von 5a, b die (O-O)-Valenzschwingungsbande in den Bereich der $\gamma(\text{NH})$ -, $\nu(\text{NP}_2)$ - und $\nu(\text{PF}_6)$ -Absorptionen fällt, wurde versucht, durch Vergleich mit den Schwingungsspektren der N-Deuterokomplexe $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNDPR}_2)_2]\text{X}$ (6) (a: $\text{X} = \text{Cl}$, b: $\text{X} = \text{PF}_6$) Klarheit zu erhalten. Diese sind, ausgehend von den N-Deuterokomplexen $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNDPR}_2)_2]\text{X}$ (3) (a: $\text{X} = \text{Cl}$, b: $\text{X} = \text{PF}_6$), durch Umsetzung mit O_2 in CD_3OD (3a) bzw. $\text{CD}_3\text{OD}/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ -Gemisch (3b) zugänglich. Allerdings konnte sowohl für 6a als auch für 6b kein vollständiger Umsatz erzielt werden, da 6a, b, ähnlich wie 5a, b in Lösung wenig stabil sind und teilweise wieder in die Ausgangsverbindungen zerfallen. Dementsprechend wurden 6a, b nicht gänzlich analysenrein erhalten. Auch tauschen 6a, b sehr schnell D gegen H aus, so daß aus den zu ca. 99.5 Prozent deuterierten Lösungsmitteln nur H/D-Gemische von 5a/6a bzw. 5b/6b isoliert werden konnten. Der Deuterierungsgrad war jedoch ausreichend, um auswertbare IR-Spektren zu erhalten. Auffallend ist, daß auch 6b, in Analogie zu 5b,

ca. 0,5 Mol Aceton enthält, wenn es aus der Reaktionslösung ausgefällt wird.

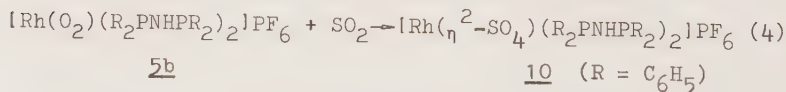
Mit elementarem Schwefel, gelöst in Benzol, bilden 2a, b, gelöst in Methanol bzw. Aceton, entsprechend Gl. (3), bei Raumtemperatur die oktaedrischen cis-S₂-Komplexe 7a, b.



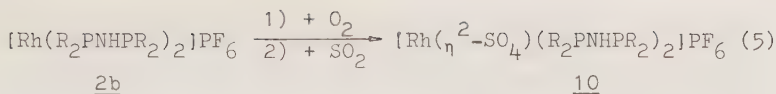
Weiterhin konnten durch oxidative Addition von Kohlenstoffdisulfid an $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNEPR}_2)_2]\text{Cl}$ (E = H: 2a, E = D: 3a) die CS₂-Komplexe $[\text{Rh}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{Cl}$ (8) und $[\text{Rh}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{R}_2\text{PNDPR}_2)_2]\text{Cl}$ (9) dargestellt werden.

2.4 Die Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6$ (R = C₆H₅) mit SO₂

Der Sulfatokomplex 10 wurde durch Einleiten von SO₂ in eine Lösung von 5b in Aceton erhalten [Gl. (4)].

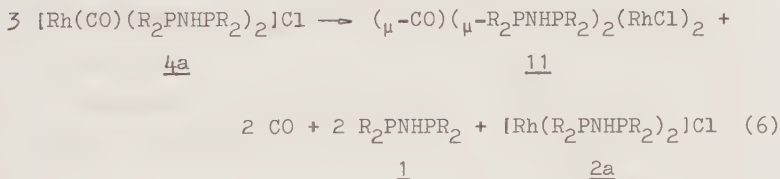


10 läßt sich auch in situ darstellen, indem man in eine Lösung von 2b in Aceton bei Raumtemperatur zuerst Sauerstoff und anschließend SO₂ einleitet [Gl. (5)].



2.5 Die Darstellung eines zweikernigen Rhodium(I)-Komplexes des Bis(diphenylphosphino)amins

Erhitzt man 4a in Methanol unter Rückfluß, so werden unter Eliminierung von CO und 1 der CO- und ligandenverbrückte Komplex 11 und 2a gebildet [Gl. (6)].



3. Leitfähigkeiten

Mit Ausnahme von $(\mu\text{-CO})(\mu\text{-R}_2\text{PNHPR}_2)_2(\text{RhCl})_2$ (11), das auf Grund osmotrischer Molmassebestimmung in Benzol, entsprechend obiger Formel, monomer und kovalent zu formulieren ist, sind alle anderen Komplexe mehr oder minder ionogen gebaut. Der 1:1-Elektrolytcharakter wird durch Leitfähigkeitsmessungen in Methanol (Chloride) bzw. Aceton (Hexafluorophosphate) bewiesen. Auffallend ist, daß die Hexafluorophosphat-Komplexe in Aceton strenge 1:1-Elektrolyte

darstellen, während die Chlorid-Komplexe in Methanol Leitfähigkeiten ergeben, die zu etwa 30 bis 50 % denen von strengen 1:1-Elektrolyten entsprechen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die für alle Chlorid-Komplexe im festen Zustand schwingungsspektroskopisch eindeutig nachgewiesenen (N-H-Cl)-Brücken, in Lösung teilweise auch noch existieren. Allerdings können diese (N-H-Cl)-Brücken in Lösung schwingungsspektroskopisch nicht eindeutig belegt werden, da in diesem Bereich auch Absorptionen von (N-H-O)-Brücken (gebildet durch Assoziation der Komplexe mit den Lösungsmitteln CH_3OH und $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) auftreten. Dementsprechend wurden von allen Komplexen, wie im folgenden gezeigt, nur Festkörperschwingungsspektren aufgenommen. Bei den Deuteroverbindungen wurde aus Kostengründen auf Leitfähigkeitsmessungen verzichtet.

4. Spektrometrische Untersuchungen

4.1 Schwingungsspektren

Die charakteristischen IR- und Raman-Banden sind mit ihren Zuordnungen für $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNEPR}_2)_2]\text{X}$ [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Cl}$, PF_6 ; $\text{E} = \text{H}$, D ; (2a, b; 3a, b)] in Tabelle 1, für $[\text{Rh}(\text{CO})-(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{X}$ [$\text{X} = \text{Cl}$, PF_6 ; (4a, b)] in Tabelle 2, für $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNEPR}_2)_2]\text{X}$ [$\text{X} = \text{Cl}$, PF_6 ; $\text{E} = \text{H}$, D ; (5a, b; 6a, b)] in Tabelle 3, für $[\text{Rh}(\text{S}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{X}$ [$\text{X} = \text{Cl}$, PF_6 ; (7a,

b)] in Tabelle 4, für $[\text{Rh}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{R}_2\text{PNEPR}_2)_2]\text{Cl}$ (E = H, D; (8, 9)] in Tabelle 5, für $[\text{Rh}(\eta^2\text{-SO}_4)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6$ (10) in Tabelle 6 und für $(\mu\text{-CO})(\mu\text{-R}_2\text{PNHPR}_2)_2(\text{RhCl})_2$ (11) in Tabelle 7 aufgeführt. Wegen der zum Teil tiefen Farbigkeit der Verbindungen und infolge Zersetzungsreaktionen im Laserlicht konnten nicht von allen Substanzen Raman-Spektren aufgenommen werden.

Die $\nu(\text{NH})$ - bzw. $\nu(\text{ND})$ -Banden sind bei den Chloriden 2a - 7a, 8 und 9 infolge Ausbildung von Wasserstoff- bzw. Deuterium-Brücken des Typs $\text{N-E}\cdots\text{Cl}\cdots\text{E-N}$ (E = H, D) im Vergleich zum freien R_2PNHPR_2 ($\nu(\text{NH})$: 3240 cm^{-1} [93]) bzw. R_2PNDPR_2 ($\nu(\text{ND})$: 2400 cm^{-1} [98]) allgemein um ca. 400 bzw. ca. 200 Wellenzahlen langwellig verschoben. Außerdem beobachtet man auch eine deutliche Verbreiterung der Banden. Dieser Sachverhalt wird in Abb. 1 am Beispiel von 2a veranschaulicht. Die Halbwertsbreite der $\nu(\text{NH})$ - bzw. $\nu(\text{ND})$ -Banden beträgt bei den Chlorid-Komplexen mit dem Liganden R_2PNHPR_2 ca. 200 cm^{-1} und bei denen mit R_2PNDPR_2 ca. 80 cm^{-1} .

Dagegen weisen die $\nu(\text{NH})$ - und $\nu(\text{ND})$ -Banden bei den Hexafluorophosphaten 2b - 7b und 10 jeweils scharfe Konturen (vgl. Abb. 1) auf und sind gegenüber R_2PNEPR_2 (E = H, D; [93, 98]) um ca. 80 cm^{-1} kurzwellig verschoben. Dieses wiederum zeigt an, daß die nicht komplexierten Liganden im Festzustand untereinander auch durch schwache (N-H-N)- oder (N-H-P)- bzw. (N-D-N)- oder (N-D-P)-Brücken assoziiert sein müssen [98]. Im IR-Spektrum von $(\mu\text{-CO})(\mu\text{-R}_2\text{PNHPR}_2)_2(\text{RhCl})_2$ (11) wird eine scharfe $\nu(\text{NH})$ -Bande beobachtet, was

Tab. 1 Charakteristische IR- und Raman-Banden (cm^{-1}) von $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$: 2a, $\text{X} = \text{PF}_6$: 2b) und $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNDPR}_2)_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$: 3a, $\text{X} = \text{PF}_6$: 3b)

Verbindung: <u>2a</u>		<u>3a</u>	<u>2b</u>	<u>3b</u>
Spektrum:	IR	IR	IR	Raman
Phase:	KBr	KBr	KBr	fest
$\nu(\text{NH})$	2850 m, br		3328 m	
$\nu(\text{ND})$		2217 m-st, br		2480 m-st
$2\nu\delta(\text{NH})$	2548 m			
$2\nu\delta(\text{ND})$		2048 s-m		
$\delta(\text{NH})$	1296 m-st		1226 m-st	
$\delta(\text{ND})$		1039 m-st		1020 st
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	870 st	858 m	858 sst, Sch	860 Sch
$\nu(\text{PF}_6) \text{ F}_{1u}$			845 sst	848 sst
$\gamma(\text{NH})$	840 st		820 sst, Sch	
$\gamma(\text{ND})$		755 m		729 m
$\delta(\text{PF}_6) \text{ E}_g$			566 m	566 m
$\delta(\text{PF}_6) \text{ F}_{1u}$			558 st	561 st

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schuler, br = breit

Tab. 2 Charakteristische IR- und Raman-Banden (cm^{-1}) von $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{X}$ (X = Cl: 4a, X = PF_6 ·Aceton: 4b)

Verbindung:	<u>4a</u>		<u>4b</u>
Spektrum:	IR	Raman	IR
Phase:	KBr	fest	KBr
$\nu(\text{NH})$	2890 m, br		3340 m
$2\times\delta(\text{NH})$	2522 m		
$\nu(\text{CO})$	1963 sst	1966 s-m	1953 st
$\nu(>\text{C}=\text{O}), \text{Aceton}$			1715 m
$\delta_{\text{S}}(\text{CH}_3), \text{Aceton}$			1363 s-m
$\delta(\text{NH})$	1288 m		1228 m-st
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	892 m-st		859 Sch
$\nu(\text{PF}_6) \text{ F}_{1\text{u}}$			840 sst
$\gamma(\text{NH})$	839 st		825 Sch
$\nu_{\text{S}}(\text{NP}_2) ?$		709 s-m	
$\delta(\text{PF}_6) \text{ F}_{1\text{u}}$			559 st
$\delta(\text{RhCO})$	536 st	558 m, br ?	534 st
$\nu(\text{RhC}) ?$	460 s-m		454 s-m

Abkürzungen: wie in Tab. 1

Tab. 3 Charakteristische IR- und Raman-Banden (cm^{-1}) von $(\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2)\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl: } \underline{5a}, \text{X} = \text{PF}_6 \cdot 0.5 \text{ Aceton: } \underline{5b}$) und $(\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNDDR}_2)_2)\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl: } \underline{6a}, \text{X} = \text{PF}_6 \cdot 0.5 \text{ Aceton-d}_6: \underline{6b}$)

Verbindung:	<u>5a</u>	<u>6a</u>	<u>5b</u>	<u>6b</u>
Spektrum:	IR	Raman IR	IR	IR
Phase:	KBr	fest KBr	KBr	KBr
$\nu(\text{NH})$	2830 m, br		3325 m	
$\nu(\text{ND})$		2170 s-m, br		2468 s-m
$2\nu\delta(\text{NH})$	2540 m			
$2\nu\delta(\text{ND})$		2040 s		
$\nu(>\text{C}=\text{O})$, Aceton			1710 s-m, br	1687 m
$\delta_{\text{S}}(\text{CH}_3)$, Aceton			1362 s	
$\delta(\text{NH})$	1291 m-st		1235 st	
$\delta_{\text{S}}(\text{CD}_3)$, Aceton-d ₆				1130 m
$\delta(\text{ND})$		1041 s-m		1015 m
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)^+ + \nu(\text{O}-\text{O}) + \nu(\text{PF}_6) \text{ F}_{1\text{u}}$	881 Sch 872 st	856 m, Sch 876 m, br	878 st, Sch 845 sst, br	840 sst, br

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite

Tab. 3 Fortsetzung

Verbindung:	<u>5a</u>		<u>6a</u>	<u>5b</u>	<u>6b</u>
Spektrum:	IR	Raman	IR	IR	IR
Phase:	KBr	fest	KBr	KBr	KBr
$\chi(\text{NH})$	848 st				
$\chi(\text{ND})$			781 s		722 s-m
$\nu_s(\text{NP}_2)$		711 m			
$\delta(\text{PF}_6) \text{ F}_{1u}$				560 st	
$\nu(\text{RhO})$	559 s-m	558 m	560 s	unter $\delta(\text{PF}_6)$	
$\delta(\text{RhO}_2)$		316 st			

Abkürzungen: wie in Tab. 1

Tab. 4 Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von
 $[\text{Rh}(\text{S}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$: 7a, $\text{X} = \text{PF}_6$: 7b)

Verbindung:	<u>7a</u>	<u>7b</u>
Phase:	KBr	KBr
$\nu(\text{NH})$	2880 m, br	3330 s-m
$2\times\delta(\text{NH})$	2550 m, br	
$\delta(\text{NH})$	1293 m	1240 m
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	880 m, Sch	858 st, Sch
$\nu(\text{PF}_6) \text{ F}_{1\text{u}}$		840 sst
$\gamma(\text{NH})$	856 st	835 Sch
$\delta(\text{PF}_6) \text{ F}_{1\text{u}}$		560 st

Abkürzungen: wie in Tab. 1

Tab. 5 Charakteristische IR- und Raman-Banden (cm^{-1}) von $[\text{Rh}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{Cl}$ (8) und $[\text{Rh}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{R}_2\text{PNDPR}_2)_2]\text{Cl}$ (9)

Verbindung:	<u>8</u>		<u>9</u>	
Spektrum:	IR	Raman	IR	Raman
Phase:	KBr	fest	KBr	fest
$\nu(\text{NH})$	2870 m, br			
$\nu(\text{ND})$			2190 m	
$2\times\delta(\text{NH})$	2550 s-m, br			
$2\times\delta(\text{ND})$			2060 s-m	
$\delta(\text{NH})$	1297 m-st			
$\nu(\text{C=S})$	1170 st		1170 st	
$\delta(\text{ND})$			1048 m-st	
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	889 m 854 st		870 m, Sch 855 m-st	
$\gamma(\text{NH})$	840 m-st			
$\gamma(\text{ND})$			771 st	
$\nu(\text{C-S})$	631 m	637 s	630 m-st	628 s-m
$\nu(\text{RhC})$ a)		422 m-st		420 st
$\nu(\text{RhS})$ a)		304 st		300 sst
$\nu(\text{RhP})$?		213 m		214 s-m

Abkürzungen: wie in Tab. 1

a) siehe Text.

Tab. 6 Charakteristische IR- und Raman-Banden (cm^{-1}) von $[\text{Rh}(\eta^2\text{-SO}_4)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6$ (10)

Zuordnung	IR a)	Raman b)
$\nu(\text{NH})$	3285 m	
$\nu_3(\text{SO}_4)$	1285 m-st, br	1284 s, br
$\delta(\text{NH})$	1250 m-st, br	
$\nu_3(\text{SO}_4)$	1140 sst	1132 s-m
$\nu_3(\text{SO}_4)$	905 st	901 s
$\nu_1(\text{SO}_4)$	881 m, Sch	889 ss br
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	855 sst	
$\nu(\text{PF}_6) \text{ F}_{1u}$	840 sst	
$\gamma(\text{NH})$	820 st, Sch	
$\nu_4(\text{SO}_4)$	642 st	638 s-m
$\nu_4(\text{SO}_4)$	608 s	605 s
$\delta(\text{PF}_6) \text{ E}_g$		563 m-st
$\delta(\text{PF}_6) \text{ F}_{1u}$	565 st	
$\nu_2(\text{SO}_4)$	unter $\gamma(\text{P-C}_6\text{H}_5)$	513 st
$\delta(\text{PF}_6) \text{ F}_{2g}$		467 s-m
$\nu_2(\text{SO}_4) ?$		423 sst
$\delta(\text{Rh}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}) ?$	292 m	295 m-st

Abkürzungen: wie in Tab. 1

a) Oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert.

b) Raman: feste Reinsubstanz.

Tab. 7 Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) von
 $(\mu\text{-CO})(\mu\text{-R}_2\text{PNHPR}_2)_2(\text{RhCl})_2$ (11)

Spektrum:	IR		Raman	FIR
Phase:	KBr	CH_2Cl_2	fest	PE ^{a)}
$\nu(\text{NH})$	3310 s-m 3300 Sch	3314 m b)		
$\nu(>\text{C}=\text{O})$	1783 m-st	1794 st		
$\delta(\text{NH})$	1250 m	c)		
$\gamma(\text{NH})$	904 st	c)		
+	885 Sch			
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	790 m-st			
$\delta(\text{Rh}-\text{C}=\text{O})$	593 m-st	590 m		
$\nu(\text{RhCl})$	317 s, Sch		325 m	
$\nu(\text{RhCl})$	310 s-m	312 m		308 sst
$\nu(\text{RhRh})$?			157 s-m	

Abkürzungen: wie in Tab. 1

a) als Polyethylenpreßling.

b) Kristalleffekt.

c) durch Lösungsmittelbanden verdeckt.

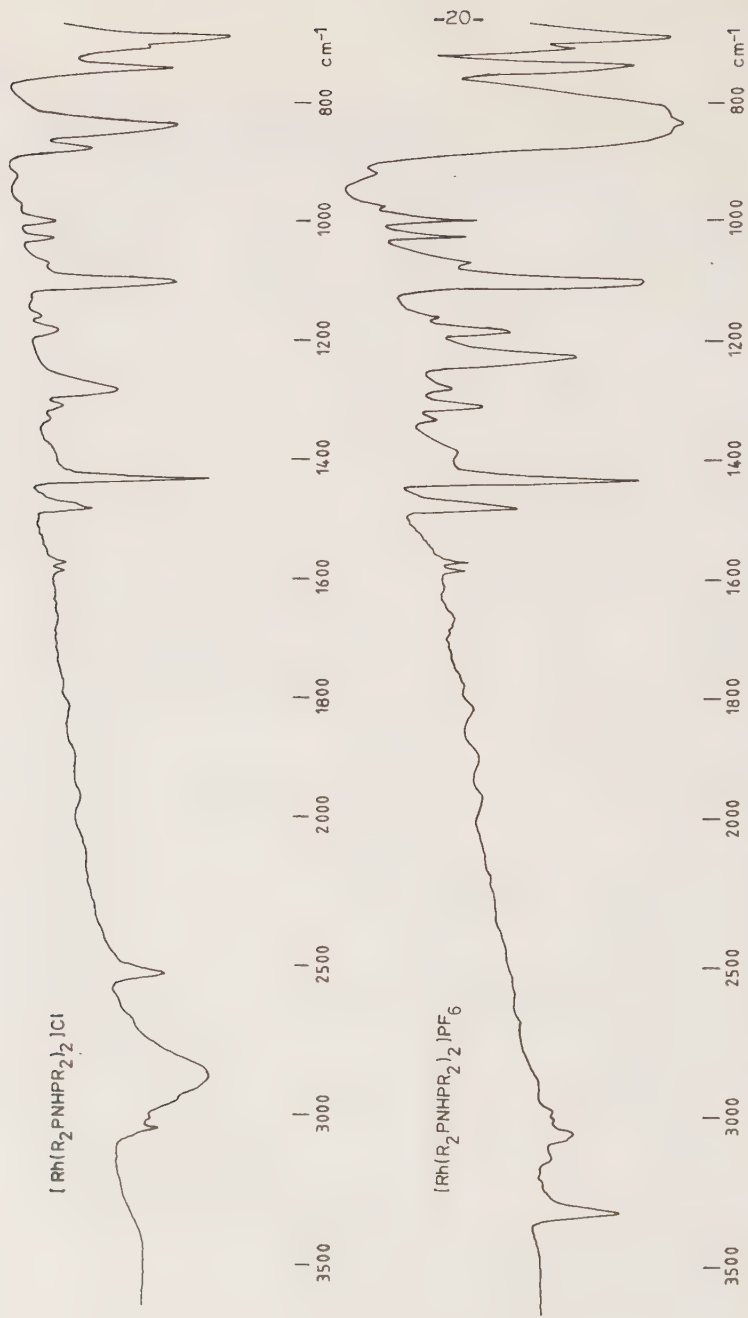
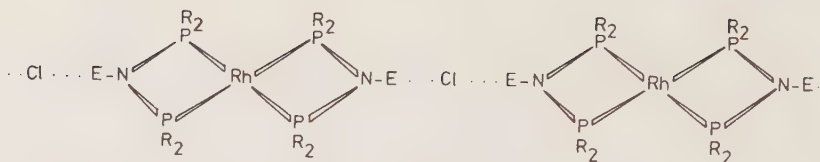


Abb. 1: IR-Spektren der Komplexe $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{X}$ ($\bar{\text{a}}$: $\text{X} = \text{Cl}$, $\bar{\text{b}}$: $\text{X} = \text{PF}_6$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)
(fest in KBr)

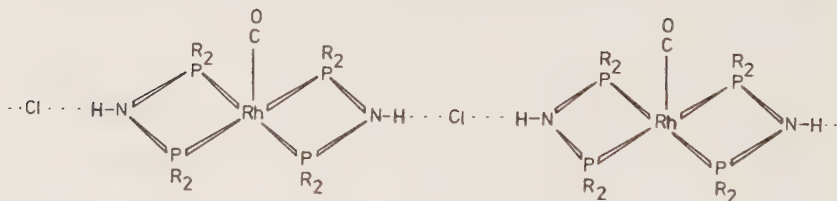
darauf hindeutet, daß das in 11 kovalent gebundene Chlor keine zusätzlichen Wasserstoffbrücken ausbildet. Insgesamt folgt aus den Schwingungsspektren der Chlorid-Komplexe, daß die einzelnen Koordinationspolyeder im Festzustand jeweils, wie in Abb. 2 schematisiert, über Wasserstoff- bzw. Deuterium-Chlorid-Brücken assoziiert sein müssen.

Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken wirkt sich augenscheinlich auch auf die Lage der $\delta(\text{NH})$ -Banden aus. Diese werden in den Schwingungsspektren der wasserstoffbrückenfreien Hexafluorophosphate 2b, 4b, 5b und 7b bei ca. 1230 cm^{-1} , in denen, des durch schwache Wasserstoffbrücken assoziierten 1, bei ca. 1250 cm^{-1} [93, 98] und in denen, der durch starke H-Brücken verknüpften Chloride 2a, 4a, 5a und 7a, bei ca. 1295 cm^{-1} beobachtet. Im Gegensatz zu den $\nu(\text{NH})$ -Banden werden also die $\delta(\text{NH})$ -Banden bei zunehmender Stärke der H-Brücken kurzweilig verschoben. Bei den $\delta(\text{ND})$ -Banden findet man nur eine geringfügige analoge Verschiebung (Hexafluorophosphate 3b und 6b: ca. 1015 cm^{-1} ; R_2PNDPR_2 : 1030 cm^{-1} [98]; Chloride 3a und 6a: ca. 1040 cm^{-1}).

Die Lage der $\gamma(\text{NH})$ -Banden scheint dagegen weniger durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken als vielmehr durch die Art der Koordination des Liganden 1 an die metallischen Zentren beeinflusst zu werden. Während sie im unkomplexierten 1, wie Deuterierungsversuche [98] beweisen, als starke Bande bei 898 cm^{-1} beobachtet wird und deutlich von der $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ bei 795 cm^{-1} (m) getrennt ist, tritt sie in den Spektren aller Chelat-Komplexe um ca. 50 cm^{-1} langweilig



$R = C_6H_5$; $E = H$: 2a, $E = D$: 3a



$R = C_6H_5$, 4a

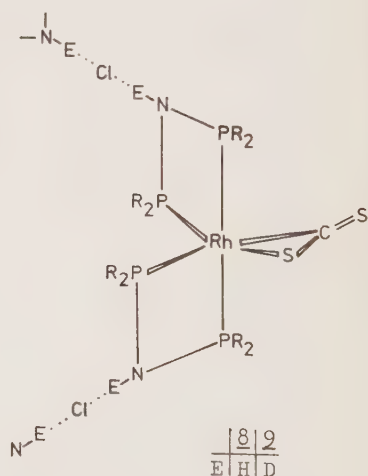
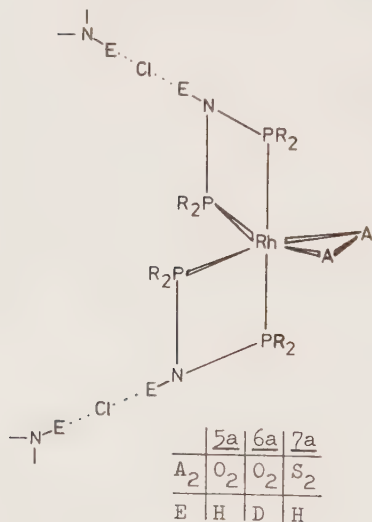


Abb. 2: Strukturvorschläge für die Komplexe 2a, 3a, 4a, 5a, 6a, 7a, 8 und 9

verschoben auf und überlagert bzw. überschneidet mit der offensichtlich um etwa den gleichen Betrag kurzweilig verschobenen $\nu_{as}(NP_2)$. In den PF_6 -Salzen und O_2 -Komplexen, die zusätzliche, intensive IR-Absorptionen in diesem Bereich bei ca. 840 $[\nu(PF_6)]$ und ca. 870 cm^{-1} $[\nu(O-O)]$ aufweisen, ist eine sichere Zuordnung nicht mehr möglich. Deuterierungsversuche weisen lediglich darauf hin (Tab. 1 und 5), daß die langwelligste Bande in diesem Gebiet zwischen ca. 850 und 820 cm^{-1} der $\gamma(NH)$ -Schwingung zuzuordnen ist. In Komplexen, in denen R_2PNHPR_2 (1) verbrückend-bimetallisch wirkt, wird die $\gamma(NH)$, wie im freien 1, bei ca. 900 cm^{-1} und die $\nu_{as}(NP_2)$ bei ca. 800 cm^{-1} beobachtet (vgl. [95] und 11 in Tab. 7).

Die $\gamma(ND)$ -Banden lassen sich vielfach nur schwer auffinden, da sie, ähnlich wie die $\nu_s(NP_2)$ -Banden, unter (CH) -Deformationsschwingungsabsorptionen der Phenylringe zwischen 750 und 700 cm^{-1} zu liegen kommen.

Die intensitätsstarken Absorptionen in den IR-Spektren von $[Rh(CO)(R_2PNHPR_2)_2]X$ (4) (a: $X = Cl$, b: $X = PF_6$) bei 1963 bzw. 1953 cm^{-1} (Tab. 2) können eindeutig den $\nu(CO)$ -Valenzschwingungen endständiger CO-Gruppen zugeordnet werden, wohingegen die Zuordnung der $\nu(RhC)$ -Bande durch das gleichzeitige Auftreten zahlreicher Ligandenabsorptionen im Bereich um 450 cm^{-1} schwierig ist. Der Acetongehalt von $[Rh(CO)(R_2PNHPR_2)_2]PF_6$ (4b) wie auch von $[Rh(O_2)(R_2PNHPR_2)_2]PF_6$ (5b) und $[Rh(O_2)(R_2PNDPR_2)_2]PF_6$ (6b) kann IR-spektroskopisch eindeutig belegt werden.

Im IR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{Cl}$ (5a) wird die im Bereich zwischen 800 und 900 cm^{-1} zu erwartende $\nu(\text{O-O})$ -Bande $[18, 74, 100-102]$ der starken Absorption bei 872 cm^{-1} (KBr) zugeordnet. In Abb. 3 ist diese neue Bande deutlich zu erkennen. Bei $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6$ (5b) scheint sie in der Schulter der breiten $\nu(\text{PF}_6)_{\text{F}_{1u}}$ -Absorption bei 878 cm^{-1} enthalten zu sein $[71]$. Die Zuordnung der $\nu(\text{RhO})$ -Banden steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren $[21, 103, 104]$. Die Lage der $\nu(\text{O-O})$ - und der $\nu(\text{Rh-O})$ -Banden beweist eine "side-on"-Koordination des O_2 $[21, 103]$, wie dies auch durch Röntgenstrukturanalyse für 5b (s. später) bestätigt wurde. Die dritte für ein RhO_2 -Dreiringsystem zu erwartende Bande, die einer Schwingung entspricht, bei der gleichzeitig Abstände und Winkel des Dreirings verzerrt werden, wird nur im Raman-Spektrum von 5a bei 316 cm^{-1} gefunden. Sie ist die intensivste Bande des Raman-Spektrums. Ähnliche Verhältnisse wurden auch für Arsendreiringsysteme $[105]$ beobachtet.

Bei den Schwefelkomplexen $[\text{Rh}(\text{S}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{X}$ (7) (a: $\text{X} = \text{Cl}$, b: $\text{X} = \text{PF}_6$) wird für die (S-S)-Valenzschwingung jeweils eine Absorption zwischen $525 - 555\text{ cm}^{-1}$ erwartet $[74, 75, 101]$. Da in diesem Bereich auch zahlreiche Liganandenbanden liegen, kann hier jedoch keine Zuordnung getroffen werden (Tab. 4). Dennoch ist für 7a, b auf Grund der später zu besprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren eine "side-on"-Koordination der S_2 -Einheit an das Rhodium anzunehmen (Abb. 2), wie sie für $[\text{Ir}(\text{S}_2)(\text{diphos})_2]\text{Cl} \cdot \text{Acetonitril}$ röntgeno-



Abb. 3: IR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{Cl}$ (5a) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), (fest in KBr)

graphisch [106] belegt wurde.

In den IR-Spektren von $[\text{Rh}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{Cl}$ (8) (Abb. 4) und $[\text{Rh}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{R}_2\text{PNDPR}_2)_2]\text{Cl}$ (9) werden die für die $\eta^2\text{-CS}_2$ -Gruppe charakteristischen Absorptionen [107-111] mit starker und mittelstarker Intensität bei 1170 und ca. 630 cm^{-1} beobachtet (Tab. 5). Weiterhin erlaubt die Anwendung der Raman-Spektroskopie auch für die in 8 und 9 vorliegenden (Rh-C-S) -Dreiringe eine Charakterisierung durch die typischen Ringschwingungen, die im Raman-Spektrum zu den intensivsten Banden gehören. Sie können in grober Näherung als $\nu(\text{RhC})$ und $\nu(\text{RhS})$ bezeichnet werden. Die eine Schwingung stellt eine symmetrische Pulsationsbewegung des Ringes dar, bei der die Valenzwinkel unverändert bleiben; die andere Frequenz verzerrt gleichzeitig Abstände und Winkel des Ringes.

Aus dem IR- (Abb. 5) und Raman-Spektrum von $[\text{Rh}(\eta^2\text{-SO}_4)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6$ (10) folgt, daß die Sulfat-Gruppe zweizählig chelatisierend an Rhodium [112-116], entsprechend einer lokalen C_{2v} -Symmetrie, koordiniert ist (Abb. 6). Demgemäß spalten die Absorptionen des freien Sulfations (T_d) [117] wie folgt auf: $\nu_3(\text{SO}_4)$: $\text{A}_1(\text{IR, Ra}) + \text{B}_1(\text{IR, Ra}) + \text{B}_2(\text{IR, Ra})$, $\nu_1(\text{SO}_4)$: $\text{A}_1(\text{IR, Ra})$, $\nu_4(\text{SO}_4)$: $\text{A}_1(\text{IR, Ra}) + \text{B}_1(\text{IR, Ra}) + \text{B}_2(\text{IR, Ra})$, $\nu_2(\text{SO}_4)$: $\text{A}_1(\text{IR, Ra}) + \text{A}_2(\text{Ra})$ [114, 117]. In Abb. 5 sind drei dieser Banden deutlich zu erkennen. Lediglich von der aufgespaltenen ν_4 -Schwingung konnte die dritte Komponente nicht beobachtet werden. Dies wurde schon verschiedentlich festgestellt [113-117]. Dafür konnte



Abb. 4: IR-Spektrum von $[\text{Rh}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{Cl}$ (**8**) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), (fest in KBr)

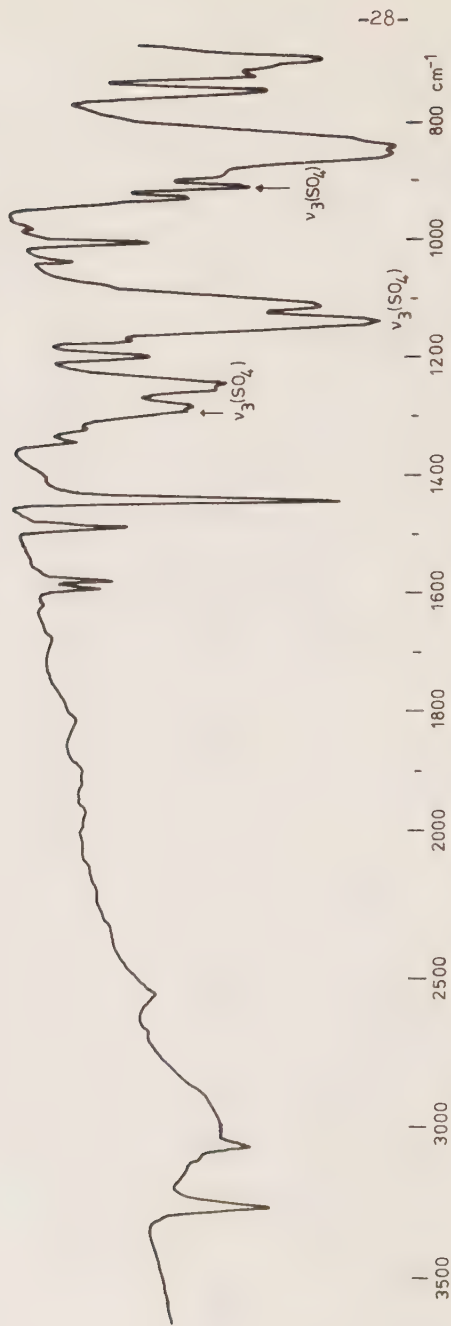


Abb. 5: IR-Spektrum von $[\text{Rh}(\eta^2\text{-SO}_4)_4](\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2\cdot\text{PF}_6$ (10) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), (fest in KBr)

erstmalig die nur Raman-aktive zweite Komponente der ν_2 -Bande aufgefunden werden (Tab. 6).

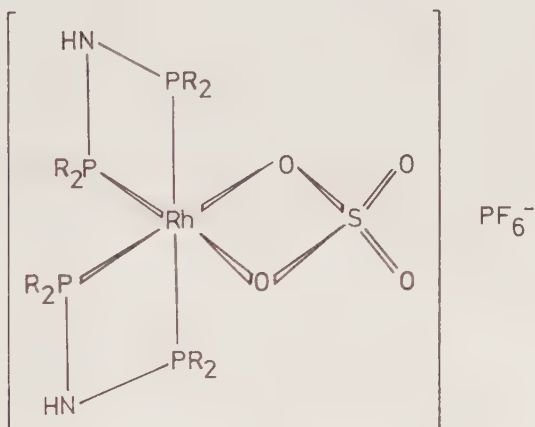


Abb. 6: Strukturvorschlag für den Komplex 10

Der Komplex $(\mu\text{-CO})(\mu\text{-R}_2\text{PNHPR}_2)_2(\text{RhCl})_2$ (11) ist dadurch charakterisiert, daß er im IR-Spektrum eine Bande mittlerer bis starker Intensität im Bereich der $(>\text{C}=\text{O})$ -Brücken-Valenzschwingungen bei ca. 1790 cm^{-1} aufweist (Tab. 7). Im Raman-Spektrum wird diese Bande nicht beobachtet. Außerdem findet man in den Schwingungsspektren von 11 noch zwei Banden im Bereich endständiger (RhCl) -Valenzschwingungen [118]. Von diesen wird nur die niederfrequente Absorption (Tab. 7) mit merklicher Intensität im IR- bzw. FIR-Spektrum beobachtet, während umgekehrt die höherfrequente nur im Raman-

Spektrum mit großer Intensität auftritt. Ein ähnlicher Sachverhalt wurde auch für die verwandten Komplexe $(\mu\text{-CO})\text{-}(\mu\text{-R}_2\text{ECH}_2\text{ER}_2)_2(\text{PtCl})_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{E} = \text{P}$, As) festgestellt [119]. Eine im Raman-Spektrum bei 157 cm^{-1} auftretende neue Bande schwacher bis mittlerer Intensität kann nicht zweifelsfrei einer (Rh-Rh)-Schwingung zugeordnet werden. Diese Ergebnisse machen die in Abb. 7 für 11 in Analogie zu $(\mu\text{-CO})\text{-}(\mu\text{-R}_2\text{AsCH}_2\text{AsR}_2)_2(\text{PdCl})_2$ [120] vorgeschlagene Struktur daher nur wahrscheinlich, sichern sie aber nicht ab.

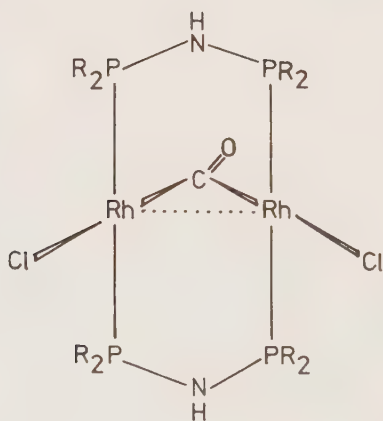


Abb. 7: Strukturvorschlag für den Komplex 11

4.2 ^{31}P -PFT-NMR- und ^1H -NMR-Spektren

Die ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren wurden nur bei Raumtemperatur aufgenommen, da die Verbindungen allgemein nur in sehr wenigen Lösungsmitteln löslich sind und darin auch nur eine mäßige Löslichkeit besitzen, so daß sie bei tiefen Temperaturen vielfach aus den Lösungen ausfallen. Eine Zusammenstellung der ^{31}P -NMR-Daten findet sich in Tabelle 8. Abb. 8 zeigt die ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe 2a, b. In Abb. 10 sind die ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe 7a, b und 10 zusammengestellt. Auf die Wiedergabe der Signale des PF_6 -Anions wurde verzichtet.

Aus den ^{31}P -PFT-NMR-Spektren folgt für $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{X}$ (2) (a: $\text{X} = \text{Cl}$, b: $\text{X} = \text{PF}_6$) und $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{X}$ (4) (a: $\text{X} = \text{Cl}$, b: $\text{X} = \text{PF}_6$), daß alle vier P-Atome magnetisch äquivalent sind. Dementsprechend wird auch J_{PRhP} sehr klein und man erhält nur ein scharfes Signal, das infolge Kopplung mit dem Rhodiumatom ($I = 1/2$) zum Dublett aufgespalten ist (vgl. Abb. 8). Weiterhin erscheinen die ^{31}P -NMR-Signale von 2a, b relativ zu dem von unkoordiniertem 1 nach tieferem, die von 4a, b nach höherem Feld verschoben, was auf das Vorliegen unterschiedlicher Koordinationspolyeder hindeutet. Für 2a, b sowie für die nicht vermessenen analogen Komplexe $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNDPR}_2)_2]\text{X}$ (3) (a: $\text{X} = \text{Cl}$, b: $\text{X} = \text{PF}_6$) sind daher quadratisch planare, für 4a, b tetragonalpyramidale oder fluktuierende trigonal-bipyramidale Strukturen in Lösung anzunehmen.

Tab. 8 ^{31}P -PFT-NMR-Daten a)

Verb.	Chem. Verschiebung ^{b)} δ , ppm	Kopplungskonst. J_{RhP} , Hz	Lösungsm.
<u>1</u>	-42.2 (s)		CDCl_3
<u>2a</u>	-43.5 (d)	119	CD_3OD
<u>2b</u>	-44.5 (d)	119	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$
<u>4a</u>	-36.9 (d)	101	CD_3OD
<u>4b</u>	-38.1 (d)	104	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$
<u>5a</u>	-43.5 (d) c)	119 c)	CD_3OD
<u>5b</u>	d)		$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$
<u>7a</u>	-35.7 (d) d)	98	CD_3OD
	-25.3 (d) d)	94	
<u>7b</u>	-37.1 (d) d)	114	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$
	-26.5 (d) d)	91	
<u>8</u>	-35.8 (d)	110	$\text{DMSO}-d_6$
<u>8</u>	-32.2 (d)	92	$\text{CD}_3\text{OD}/\text{CS}_2$
<u>10</u>	-32.4 (d)	107	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$
	-23.6 (d)	79	
<u>11</u>	-71.4 (m)		CD_2Cl_2

Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett

a) Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur.

b) δ -Werte bez. auf 85 % H_3PO_4 als ext. Standard; negatives Vorzeichen für Verschiebung nach niedrigem Feld.

c) Infolge Zersetzung entsteht 2a, wie die Werte beweisen.

d) siehe Text.

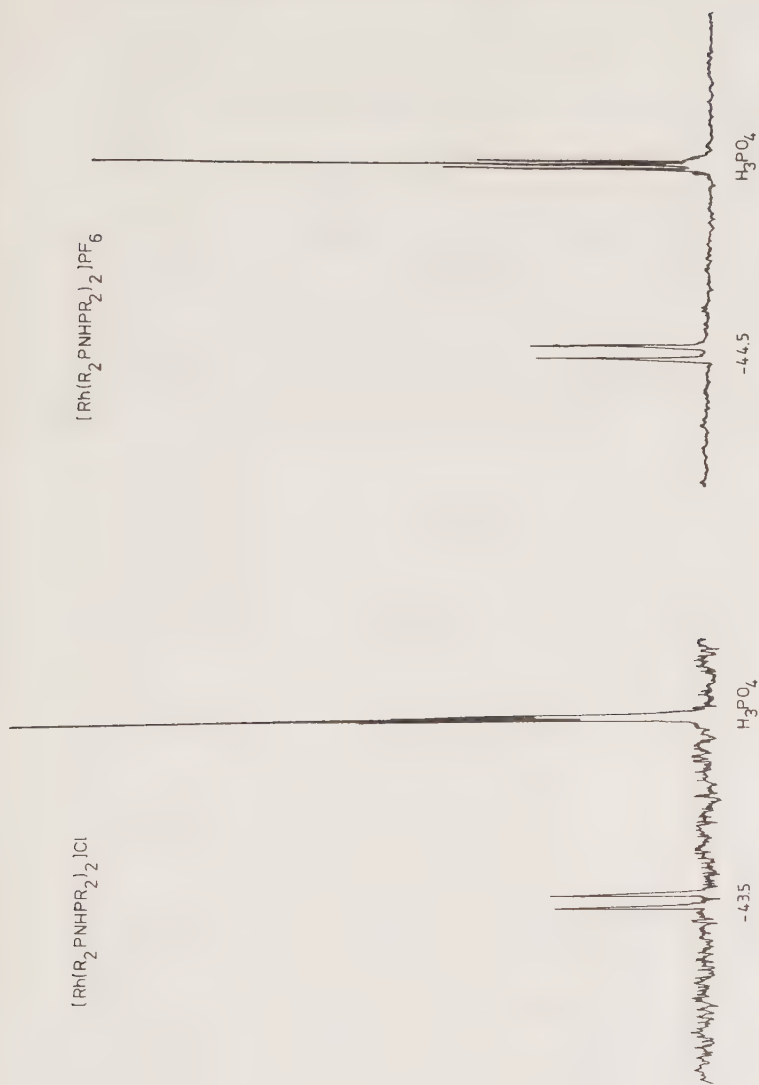


Abb. 8: ^{31}P -PFT-NMR-Spektren der Komplexe $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{X}$ ($\underline{\text{a}}$: $\text{X} = \text{Cl}$, $\underline{\text{b}}$: $\text{X} = \text{PF}_6$;
 $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Für die Komplexe $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{X}$ (5) (a: $\text{X} = \text{Cl}$, b: $\text{X} = \text{PF}_6$), $[\text{Rh}(\text{S}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{X}$ (7) (a: $\text{X} = \text{Cl}$, b: $\text{X} = \text{PF}_6$) und $[\text{Rh}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{Cl}$ (8) können sowohl verzerrte, trigonal-bipyramidale als auch oktaedrische Strukturen, für $[\text{Rh}(\eta^2\text{-SO}_4)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6$ (10) nur eine oktaedrische Struktur diskutiert werden (Abb. 2, 6 und 9). Die genannten Komplexe sollten ^{31}P -NMR-Spektren geben, die annähernd dem $(\text{P}_\text{A})_2(\text{P}_\text{X})_2$ -Typ entsprechen (Abb. 9). Für 7a, b und 10 wird auch tatsächlich dieser Sachverhalt gefunden, während bei 5a, b und 8, infolge Zerfalls der Verbindungen in Lösung, die Verhältnisse, wie später beschrieben, anders gelagert sind.

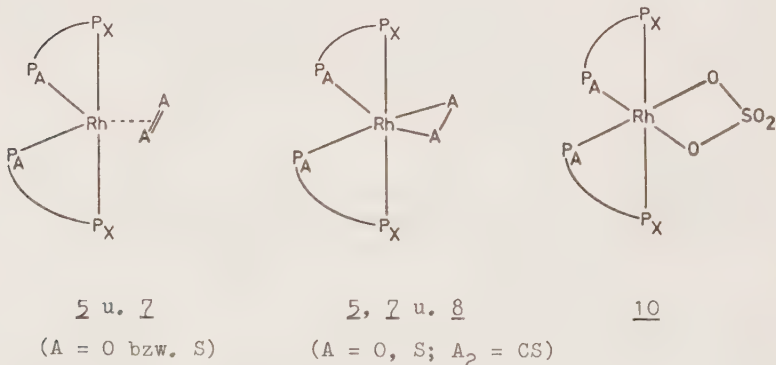


Abb. 9: Strukturelemente der Komplexe 5, 7, 8 und 10

In den ^{31}P -NMR-Spektren von 7a, b und 10 (Abb. 10) beobachtet man jeweils zwei charakteristische Signalgruppen, deren unterschiedliche chemische Verschiebungen zwei magne-

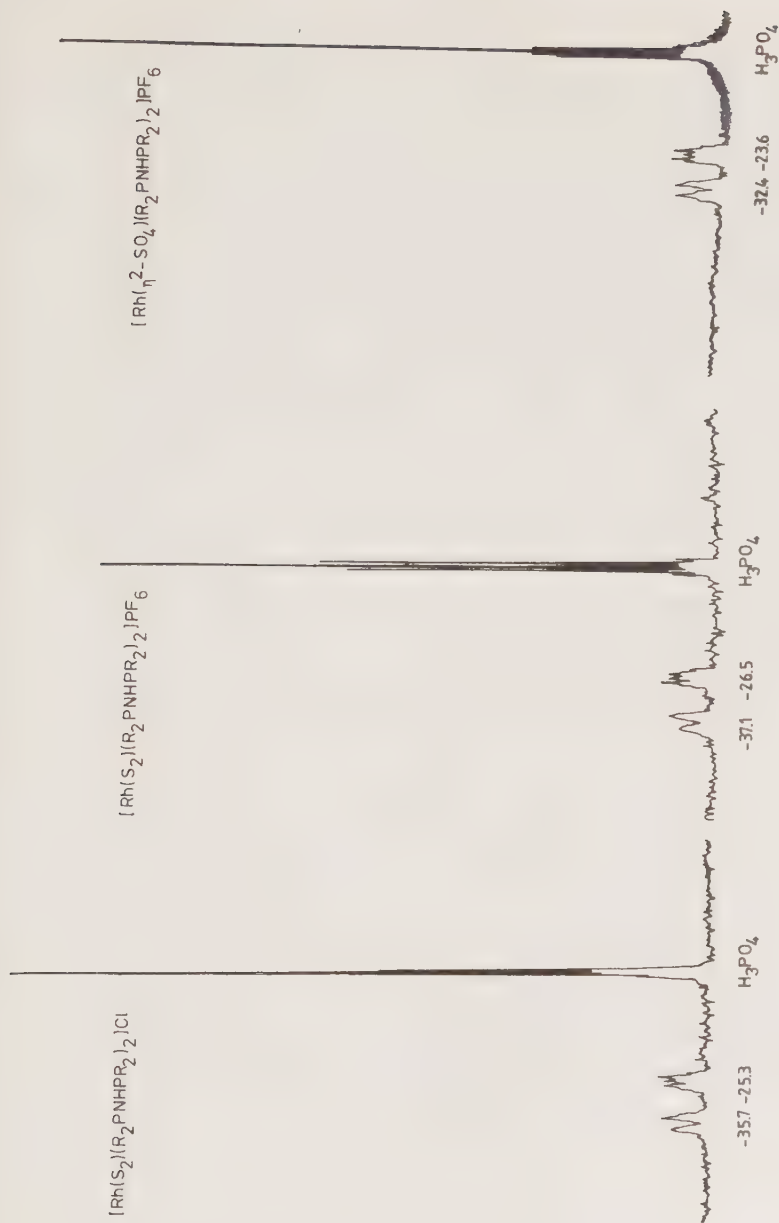


Abb. 10: ^{31}P -PFT-NMR-Spektren der Komplexe $[\text{Rh}(\text{S}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{X}$ ($\underline{\text{Z}}$) ($\underline{\text{a}}$: $\text{X} = \text{Cl}$, $\underline{\text{b}}$: $\text{X} = \text{PF}_6$)
und $[\text{Rh}(\eta^2\text{-SO}_4)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6$ ($\underline{\text{10}}$) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

tisch nicht äquivalenten P_A - und P_X -Gruppen entsprechen. Die Struktur dieser Multipletts ergibt sich einerseits aus J_{RhP} (Dublett) und andererseits aus der Kopplung der beiden nicht äquivalenten P_A - bzw. P_X -Atomgruppen (J_{PRhP}). In erster Näherung können sie jedoch nur als Dubletts interpretiert werden. Wegen der höheren Oxidationsstufe des Rhodiums (+III) sind die Signale, im Vergleich zu denen der quadratisch-planaren Spezies 2a, b, nach höherem Feld verschoben, während die Kopplungskonstanten insgesamt abnehmen [121]. Das Signal der P_A -Atome mit der relativ größeren Kopplungskonstanten erscheint bei tieferem Feld, während das der beiden P_X -Atome mit dem kleineren J_{RhP} -Wert bei etwas höherem Feld auftritt. Analoge Sachverhalte wurden für verschiedene Rhodium- und Iridium-Komplexe mit den Liganden $R_2P(CH_2)_nPR_2$ ($R = C_6H_5$, $n = 1-3$) beobachtet [119] und haben bei vergleichbaren Komplexen anscheinend allgemein Gültigkeit [122].

Die O_2 -Komplexe $[Rh(O_2)(R_2PNHPR_2)_2]X$ (5) (a: $X = Cl$, b: $X = PF_6$) sind in Lösung unbeständig und zerfallen, insbesondere während der Aufnahme länger dauernder ^{31}P -PFT-Messungen. Für 5a wird ein mit dem des Ausgangsmaterials 2a identisches Spektrum beobachtet, während für 5b ein aufgelöstes, breites Signal zwischen -43.1 und -30.2 ppm sowie weitere Signalgruppen zwischen -16.4 und -6.6 ppm gefunden werden, was auf den freien Liganden 1 bzw. Oxidationsprodukte und deren Komplexe hinweist.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{Cl}$ (8) zeigt nur ein Signal für alle vier P-Atome. Dies ist mit der postulierten Festkörperstruktur (Abb. 2) nicht vereinbar. Es kann angenommen werden, daß die Verbindung fluktuierendes Verhalten zeigt, oder - was mit dem leichten Zerfall von 8 in Lösung besser in Einklang zu bringen wäre -, daß eine tetragonal-pyramidale Spezies mit vier magnetisch äquivalenten P-Atomen vorliegt, wobei der CS_2 -Ligand nur einzähnig (mit S oder C) an das Rhodium gebunden ist. Diese Annahme wird gestützt durch die Tatsache, daß die chemischen Verschiebungen in den Spektren von 8 und dem vermutlich tetragonal-pyramidalem 4a von vergleichbarer Größenordnung sind.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von $(\mu\text{-CO})(\mu\text{-R}_2\text{PNHPR}_2)_2(\text{RhCl})_2$ (11) zeigt ein Multipllett bei -71.4 ppm (Abb. 11). Es ist ähnlich dem von M. Cowie et al. [66] für den zweikernigen, CO-, Cl- und ligandenverbrückten Rhodiumkomplex $[(\mu\text{-CO})(\mu\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2)_2(\mu\text{-Cl})\text{Rh}_2(\text{CO})_2]\text{BR}_4$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) beobachteten Spektrum, das als AA'A'A''XX'-System analysiert wurde. Die Struktur dieses Komplexes konnte von den Autoren röntgenographisch gesichert werden. In ähnlicher Weise wurde auch das ^{31}P -NMR-Spektrum von $(\mu\text{-CO})(\mu\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2)_2(^{195}\text{PtCl})_2$ [119] interpretiert. Aufgrund der schwingungsspektroskopischen Daten und der Ähnlichkeit der ^{31}P -NMR-Spektren wird für 11 eine vergleichbare Struktur (Abb. 7) vorgeschlagen.



Abb. 11: ^{31}P -PFT-NMR-Spektrum von $(\mu\text{-CO})(\mu\text{-R}_2\text{PNHPR}_2)_2(\text{RhCl})_2$ (11) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Die ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Rh}(\text{S}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{X}$ (7) (a: $\text{X} = \text{Cl}$, b: $\text{X} = \text{PF}_6$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) zeigen neben dem Multiplett der Mehrheit der Phenylprotonen, zentriert bei ca. $\delta = 7.5$ ppm (Standard: TMS), in erster Näherung ein Triplet bei ca. $\delta = 7.0$ ppm und überlagerte Dubletts von Dubletts bei ca. $\delta = 6.4$ ppm. Bei ^{31}P -Entkopplung nimmt das Signal bei 6.4 ppm Dublett-Struktur an, während das Signal bei 7.0 ppm seinen Triplettscharakter behält. Dementsprechend ist das Signal bei $\delta = 6.4$ ppm o-Protonen H_a (Abb. 12) und das Signal bei $\delta = 7.0$ ppm m-Protonen H_b zuzuordnen. Abb. 13 veranschaulicht diesen Sachverhalt. Die Verschiebung der Si-

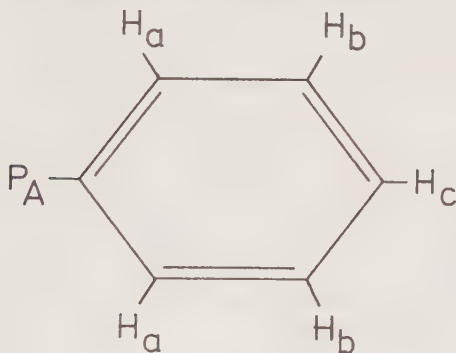


Abb. 12

gnale nach höherem Feld kann wie bei den verwandten Komplexen $\{\text{Ir}(\text{A}_2)(\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2)_2\}\text{Cl}$ ($\text{A}_2 = \text{O}_2$, S_2 ; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) [74, 123] durch eine Wechselwirkung, insbesondere von o-Protonen P-gebundener Phenylringe, mit der benachbarten S_2 -Einheit erklärt werden. Dabei ist in Lösung eine Rota-

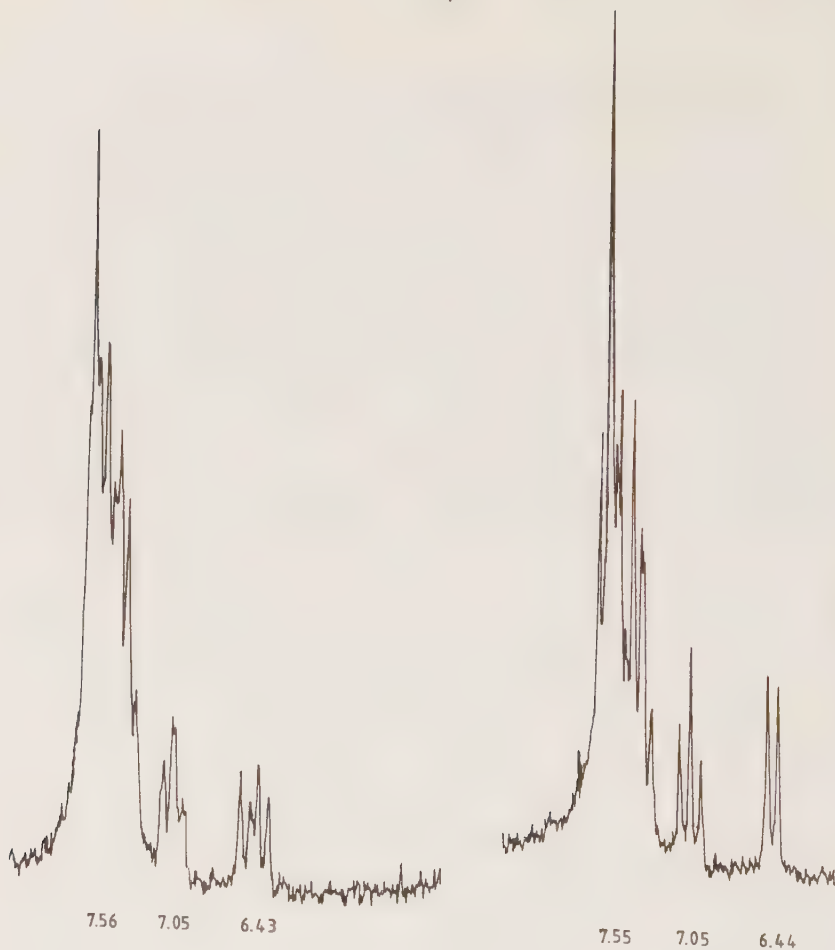


Abb. 13: ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Rh}(\text{S}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{Cl}$ (**7a**)
($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$); links: ohne ^{31}P -Entkopplung, rechts:
nach ^{31}P -Entkopplung.

tion dieser Phenylringe um die jeweilige P-C-Bindung anzunehmen. Die Aufspaltungen der Signale bei $\delta = 7.0$ ppm (H_b) und $\delta = 6.4$ ppm (H_a) zu Triplets bzw. Dubletts (nach ^{31}P -Entkopplung) wird durch Kopplung mit den Nachbarprotonen bewirkt (genaue δ -Werte und Kopplungskonstanten s. Tab. 9).

Im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6$ (5b) werden, infolge vergleichbarer Wechselwirkungen mit der koordinierten O_2 -Einheit [74, 123], Signale gleicher Struktur bei ca. $\delta = 7.5$, 6.9 und 6.2 ppm beobachtet. Die genauen δ -Werte und Kopplungskonstanten sind in Tab. 9 zusammengestellt. $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{Cl}$ (5a) wurde wegen seiner leichten Zersetzlichkeit (s. ^{31}P -NMR-Spektren) nicht untersucht. Bei allen Verbindungen waren, wegen begrenzter Löslichkeit, keine Tieftemperaturmessungen möglich (Ausfallen der Verbindungen). Signale der NH-Protonen konnten, vermutlich wegen der geringen Löslichkeit der Verbindungen einerseits und Verbreiterungen durch H-Brückenbindungen zum Lösungsmittel andererseits und, nicht zuletzt, wegen des raschen H/D-Austausches in den deuterierten Solventien, nicht aufgefunden werden.

Tab. 9 ^1H -NMR-Daten a)

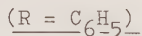
Verb.	Chem.	Verschiebung $\delta(\text{H})$, ppm	J_{HH} , Hz	J_{PH} , Hz	Lösungs- mittel
<u>2a</u>		7.30 (mc)			CD_3OD
<u>2b</u>		7.44 (mc)			$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$
<u>5b</u>		7.47 (mc)			$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$
		6.94 (t)	7		
		6.16 (dd)	7	13	
<u>7a</u>		7.56 (mc)			CD_3OD
		7.05 (t)	8		
		6.43 (dd)	8	14	
<u>7a</u>		7.55 (mc)			CD_3OD
		7.05 (t)	8	} $\{^3\text{P}\}$	
		6.44 (d)	8		
<u>7b</u>		7.51 (mc)			$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$
		6.99 (t)	8		
		6.43 (dd)	8	13	
<u>7b</u>		7.51 (mc)			$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$
		6.99 (t)	8	} $\{^3\text{P}\}$	
		6.44 (d)	8		

Abkürzungen: d = Dublett, dd = Dublett von Dublett, t = Triplet, mc = bei ... zentriertes Multiplett

a) alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen.

b) δ -Werte bezogen auf TMS.

5. Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6$.



Um die Struktur des $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]^+$ -Kations zu ermitteln, wurde eine Röntgenstrukturanalyse des Hexafluorophosphates 5b durchgeführt.

Die Kristalldaten der monoklin in der Raumgruppe $\text{P } 2_1/\text{c} - \text{C}_{2\text{h}}^5$ kristallisierenden Verbindung sind in Tab. 10 zusammengestellt. Während die Parameter der 57 Schweratome des Kations ohne größere Schwierigkeiten zu ermitteln und verfeinern waren, bereitete die Festlegung der F-Atome des PF_6^- Anions Schwierigkeiten, da offensichtlich im Kristall diese Gruppierung fehlgeordnet vorliegt. Die Differenzen-Fourier-analyse ließ sich unter Annahme von zwei Vorzugs-lagen für das PF_6^- -Oktaeder deuten, bei denen die axialen Positionen F(1) und F(2) nahezu übereinstimmen, während die der äquatorialen F-Atome F(3) - F(6) bzw. F(3') - F(6') durch Drehung des Oktaeders um 45° ineinander übergeführt werden. Die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren ergab, daß die Position 1 mit 60 % gegenüber der Position 2 mit 40 % bevorzugt wird. Dieses Modell besitzt allerdings nur Näherungscharakter, da z.B. die mit den in Tab. 18 (s. experimenteller Teil) angegebenen Ortsparametern berechneten F-F-Abstände erheblich von den für Oktaedersymmetrie erwarteten Werten abweichen. Außerdem wurden in der Umgebung des P-Atoms noch weitere, schwächere Maxima gefunden, die noch zusätzlich weniger bevorzugten Positionen des PF_6^-

Anions zugeordnet werden können.

Tab. 10 Kristalldaten von $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6$ (5b)

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c - C_{2h}^5$ (Nr. 14 d. Int. Tab.)
Zellkonstanten	
a	1859.7 pm
b	1124.4 pm
c	2256.9 pm
β	99.64°
Zellvolumen	$4652.64 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formel-	
einheiten in der	4
Elementarzelle	
Dichte	exp. 1.41 g/cm^3 ; ber. 1.50 g/cm^3
Linearer Absorpti-	$\mu = 5.33 \text{ cm}^{-1}$
onskoeffizient	

Aus diesem Grunde wurden nur das Rh- und die vier P-Atome des Liganden anisotrop verfeinert, bis zu einem konventionellen R-Wert von 9.72 %.

Die Positionen der H-Atome wurden hierbei nach dem riding motion - Modell berechnet [$d(\text{C-H}) = 108 \text{ pm}$]. Eine weiter-

gehende Verfeinerung unter Einführung weiterer anisotroper Temperaturfaktoren erschien auf Grund der Fehlordnung der PF_6 -Gruppe nicht sinnvoll.

Abb. 14 zeigt die ORTEP-Zeichnung [124] des $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]^+$ -Kations. Die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel sind in Tab. 11 zusammengefaßt. Erwartungsgemäß findet man als Koordinationspolyeder ein Oktaeder, das jedoch erheblich verzerrt ist. Wesentliche Ursache für die Verzerrung ist die Ausbildung von zwei, im Rahmen der Fehlergrenzen, planaren $\text{Rh}-\text{P}-\text{N}-\text{P}$ -Vierringen. Tab. 12 enthält die Abweichungen von den besten Ebenen dieser Ringsysteme und die Winkel zwischen den Ebenen. Da die Bindungswinkel an den Stickstoffatomen der R_2PNHPR_2 -Liganden (1) mit ca. 104° nur wenig vom Tetraederwinkel abweichen, müssen die restlichen Bindungswinkel wesentlich stärker deformiert werden. Besonders jene am Metallatom weichen mit ca. 70° erheblich vom Erwartungswert 90° für ein oktaedrisches Koordinationspolyeder ab. Innerhalb des Ringsystems sind die zueinander trans-ständigen P-Atome P(2) bzw. P(4) um ca. 6° , die zur O_2 -Gruppe trans-ständigen P-Atome P(1) bzw. P(3) um ca. 15° aus ihren Positionen im unverzerrten Polyeder aufeinander zuge dreht. Die Verzerrung des Koordinationspolyeders ist erwartungsgemäß größer als beim analogen Komplex $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2]^+$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) [71], da $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2$ sowohl wegen der freien Drehbarkeit um die C-C-Einfachbindung als auch infolge der Ausbildung fünfgliedriger Chelatringe ein "flexibleres" Ligandensystem

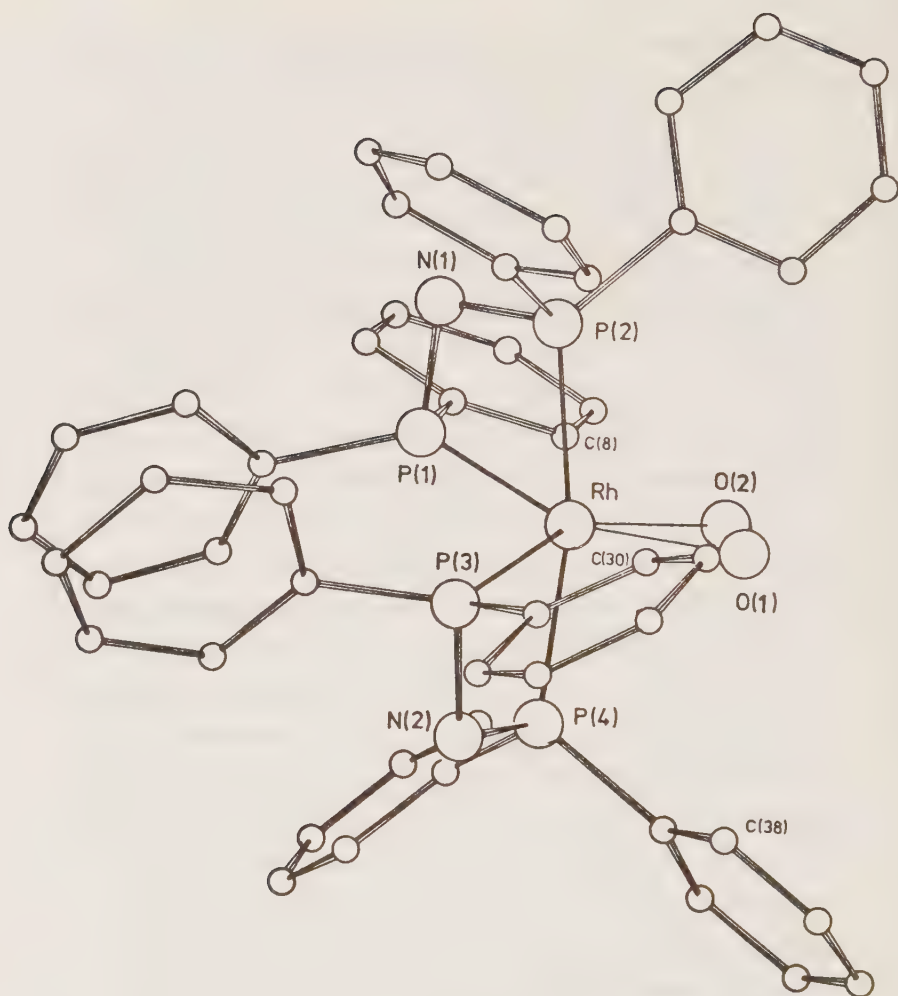


Abb. 14: ORTEP-Zeichnung des Kations $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]^+$
 (R = C_6H_5)

Tab. 11 Ausgewählte Atomabstände und Winkel innerhalb des
Kations von $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6$ (5b) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Abstände	pm	Winkel	Grad
O(1) - O(2)	141.9(14)	O(1) - Rh - O(2)	40.9(4)
Rh - O(1)	203.6(11)	O(1) - O(2) - Rh	69.9(6)
Rh - O(2)	202.6(10)	O(2) - O(1) - Rh	69.2(6)
Rh - P(1)	231.2(5)	O(1) - Rh - P(1)	145.7(3)
Rh - P(2)	231.9(5)	O(1) - Rh - P(2)	92.9(3)
Rh - P(3)	230.4(4)	O(1) - Rh - P(3)	110.2(3)
Rh - P(4)	235.2(4)	O(1) - Rh - P(4)	98.6(3)
N(1) - P(1)	168.3(14)	O(2) - Rh - P(1)	107.6(3)
N(1) - P(2)	167.7(14)	O(2) - Rh - P(2)	89.8(3)
N(2) - P(3)	169.8(13)	O(2) - Rh - P(3)	149.2(3)
N(2) - P(4)	167.9(11)	O(2) - Rh - P(4)	100.1(3)
H(38) - O(1)	209.0(20)	P(1) - Rh - P(2)	69.8(2)
H(38) - O(2)	250.0(21)	P(1) - Rh - P(3)	102.9(2)
H(30) - O(1)	230.0(18)	P(1) - Rh - P(4)	101.0(2)
H(8) - O(2)	237.8(20)	P(2) - Rh - P(3)	104.8(2)
		P(2) - Rh - P(4)	168.3(2)
		P(3) - Rh - P(4)	69.5(1)
		P(1) - N(1) - P(2)	104.1(8)
		N(1) - P(1) - Rh	93.1(5)
		N(1) - P(2) - Rh	93.0(5)
		P(3) - N(2) - P(4)	103.7(6)
		N(2) - P(3) - Rh	93.9(4)
		N(2) - P(4) - Rh	92.6(5)

Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale in
Klammern

darstellt.

Tab. 12 Abweichungen von den besten Ebenen durch die Rh-P-N-P-Vierringe und Winkel zwischen den Ebenen

Ebene 1	pm	Ebene 2	pm	Winkel ^{a)}	Grad
Rh	-0.20	Rh	2.18	† E 1 - E 2	99.96
P(1)	0.28	P(3)	-3.11	† E 1 - E 3	88.40
N(1)	-0.36	N(2)	4.01	† E 2 - E 3	97.53
P(2)	0.28	P(4)	-3.08		

a) E 3 = O(1) - Rh - O(2).

Der für 5b beobachtete O-O-Abstand von 141.9(14) pm ist von vergleichbarer Größenordnung mit den O-O-Abständen ähnlicher O₂-Komplexe des Rhodiums bzw. Iridiums. Allerdings liegt er ebenso wie der im analogen [Rh(O₂)(R₂PCH₂CH₂PR₂)₂]⁺ [71] an der unteren Grenze des Bereiches von 141 - 152 pm [71, 102, 125, 126].

Aus dem ¹H-NMR-Spektrum wurde auf Grund des Signals bei ca. 6.2 ppm auf eine Wechselwirkung o-ständiger Phenylprotonen mit der O₂-Gruppe geschlossen. Eine Inspektion der Abstände zwischen den Phenylwasserstoffen, deren Positionen berechnet wurden und den beiden O-Atomen der O₂-Gruppe

führte zu dem Ergebnis, daß im Bereich bis 260 pm vier mögliche Kontakte zu diskutieren sind (Tab. 11 und Abb. 14). Davon erscheint besonders eine Wechselwirkung H(38) - O(1) mit 210 pm bemerkenswert. In Abb. 14 tragen die vier Phenyl-C-Atome C(38), C(38), C(30), C(8) , deren Wasserstoffe für die oben beschriebenen Kontakte in Frage kommen, die gleiche Bezifferung wie die entsprechenden H-Atome.

II. KAPITEL

Dicarbonyl-, Carbamoyl-carbonyl- und Carbomethoxo-carbonyl-Komplexe des Rhodiums mit den tri- und tetratertiären Phosphinliganden $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3$ und $\text{C}(\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_4$

1. Einleitung

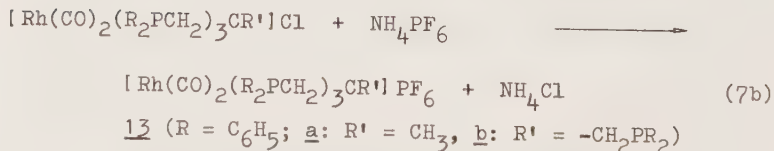
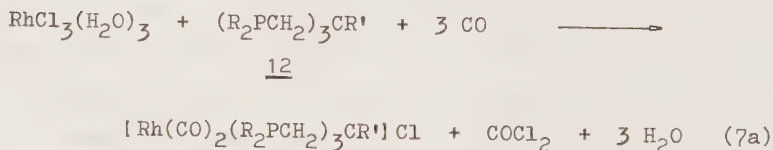
Während innerhalb des vergangenen Jahrzehnts zahlreiche neue Rhodium(I)-Komplexe mit ein- und zweizähnigen Organophosphinen beschrieben wurden, finden sich nur wenige Arbeiten über Rhodium(I)-Verbindungen mit drei-, vier- und mehrzähnigen Organophosphinliganden. Breiten Raum nehmen in diesem Zusammenhang jene Rhodium(I)-Komplexe ein, in denen tri- [127-133] und tetrafunktionelle [134-138] Organophosphine mit einem oder zwei P-Donatoren und zusätzlich über eine [128-133], zwei [127] oder drei [134-138] olefinische Doppelbindungen an das Metall koordiniert sind. In einigen Fällen entsteht diese Doppelbindung erst durch eine Rhodium-katalysierte Dehydrierung des koordinierten Liganden. Einige weitere Arbeiten [101, 112, 139-142] beschreiben Rhodium(I)-Komplexe mit tritertiären P-Liganden. In dieser Gruppe findet sich auch eine Reihe ionischer Verbindungen [101, 112, 140-142]. Rhodium(I)-Komplexe mit tetratertiären Phosphinliganden sind vergleichsweise selten [142, 143]. Nachdem Ellermann und Mitarbeiter bereits frü-

her über kationische Kobalt-Komplexe [144, 145] mit tri- und tetratertiären Phosphinliganden des Typs $(R_2PCH_2)_3CR'$ (12) ($R = C_6H_5$; a: $R' = CH_3$, b: $R' = -CH_2PR_2$) [146-148] berichtet hatten, war es für mich von Interesse, vergleichbare Rhodium(I)-Komplexe darzustellen. Weiterhin ist bekannt, daß unsubstituierte und substituierte Metallcarbonylhalogenide und auch Metallcarbonylkation-Komplexe mit flüssigem Ammoniak, in Abhängigkeit von der Temperatur und den jeweiligen am Metall koordinierten Liganden, zu Carbamoyl-carbonyl- oder Hydrido-carbonyl-Komplexen [149-164] reagieren. Verschiedentlich enthielten diese Komplexe mono- [151, 153, 155, 156, 160, 162-164], di- [157, 160, 162-164], tri- [154] und tetratertiäre Phosphinliganden [159]. Behrens und Ellermann [154, 159] hatten bereits früher über die Reaktionen der kationischen Kobalt-Komplexe $[Co(CO)_2(R_2PCH_2)_3CR'] [Co(CO)_4]$ ($R = C_6H_5$; $R' = CH_3$, $-CH_2PR_2$) mit flüssigem Ammoniak berichtet und es lag daher nahe, die Untersuchungen auf vergleichbare Rhodium-Komplexe auszudehnen [165].

2. Präparative Ergebnisse

2.1 Die Darstellung der Dicarboxyl-Komplexe $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{P}-\text{CH}_2)_3\text{CR}']\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{PR}_2$)

Setzt man ethanolische Lösungen von $\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ im Rührautoklaven unter CO-Druck bei 80°C im Molverhältnis 1:1 mit den tri- und tetratertiären Phosphinliganden $(\text{R}_2\text{P}-\text{CH}_2)_3\text{CR}'$ (12) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; a: $\text{R}' = \text{CH}_3$, b: $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$) um, so lassen sich aus der gelben Reaktionslösung mit NH_4PF_6 die kationischen Dicarboxyl-Komplexe $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}']\text{PF}_6$ (13) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; a: $\text{R}' = \text{CH}_3$, b: $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$) isolieren [Gl. (7)].



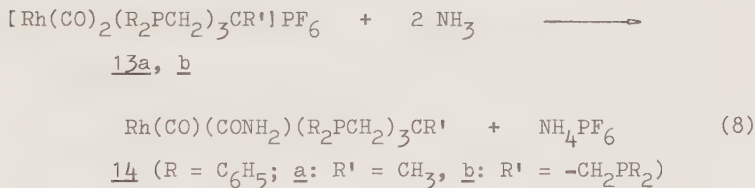
Nach Gl. (7a) entstandenes Phosgen erleidet mit Wasser bzw. Ethanol teilweise Hydrolyse bzw. Ethanololyse u.a. zu CO_2 und Chlorkohlensäureester.

Der 1:1 Elektrolytcharakter von 13a, b wird durch Leitfä-

higkeitsmessungen in Aceton bestätigt.

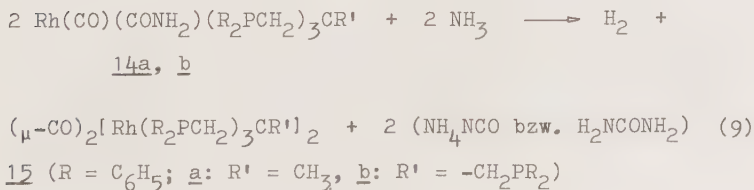
2.2 Die Umsetzungen mit flüssigem Ammoniak

Setzt man 13a, b bei Raumtemperatur im Einschlußrohr mit flüssigem Ammoniak um, so bilden sich gemäß Gl. (8) die Carbamoyl-carbonyl-Komplexe 14a, b, die infolge ihrer Schwerlöslichkeit in flüssigem Ammoniak als gelbes Pulver aus den Reaktionslösungen ausfallen. Mitentstandenes NH_4PF_6 wird mit flüssigem Ammoniak ausgewaschen.



Leitfähigkeitsmessungen und Molmassebestimmungen in CHCl_3 weisen 14a, b als monomere Nichtelektrolyten aus.

Setzt man 14a, b bei 100°C im Einschlußrohr mit flüssigem Ammoniak um, so entstehen gemäß Gl. (9) die zweiker-nigen, CO-verbrückten Carbonyl-Komplexe 15a, b in Form ro-ter Mikrokristalle.



Von den mitentstandenen Nebenprodukten NH_4NCO und $\text{H}_2\text{N}-\text{CONH}_2$, die mit flüssigem Ammoniak ausgewaschen werden, konnten im Filtrat von 15a beide IR-spektroskopisch identifiziert werden, während im Filtrat von 15b nur Harnstoff gefunden wurde, der durch quantitative Umlagerung von NH_4-NCO entsteht. Der freigesetzte Wasserstoff konnte hingegen in beiden Fällen nicht nachgewiesen werden, da eine Gasanalyse mit der Geissler-Pumpe an der Geringfügigkeit der freigesetzten H_2 -Menge (ca. 2 ml) scheiterte.

Infolge der Schwerlöslichkeit von 15a, b in den gebräuchlichen organischen Solventien waren Molmassebestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen leider nicht möglich. Aus den gleichen Gründen konnten von 15a, b auch nur Festkörper-IR- und Raman-Spektren aufgenommen werden.

Nach D. J. Darensbourg und M. Y. Darensbourg [166] erfolgt die Carbamoylbildung umso leichter, je größer die CO-Kraftkonstanten der Ausgangskomplexe sind. Wegen des Zusammenhanges von CO-Kraftkonstanten und CO-Valenzschwingungsbanden endständiger CO-Gruppen, lassen sich Bildungstendenzen von Carbamoyl-Komplexen auch aus Carbonyl-Frequenzen abschätzen, so konnten R. J. Angelici et al. [167] zeigen, daß Amine nur dann mit Metallcarbonylverbindungen reagieren, wenn deren $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen im Mittel über 2000 cm^{-1} liegen. Dies ist bei den Ausgangsverbindungen $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}']\text{PF}_6$ (13) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; a: $\text{R}' = \text{CH}_3$, b: $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$) der Fall. Umfassende Untersuchungen von H. Behrens und Mitarbeitern [149-164] ergaben, daß die ther-

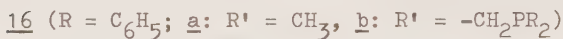
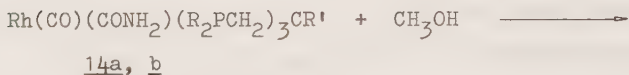
mische Stabilität von Carbamoyl-carbonyl-Komplexen durch Substitution von CO-Gruppen mit Phosphinliganden zunimmt. Dementsprechend sind auch $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}'$ (14) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; a: $\text{R}' = \text{CH}_3$, b: $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$) thermisch sehr stabil. Weiterhin nimmt die Stabilität innerhalb einer Gruppe des Periodensystems nach unten hin zu. So bilden 14a, b, im Gegensatz zu den analogen Kobalt-Komplexen $\text{Co}(\text{CO})(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}'$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{PR}_2$) [154, 159], auch nach 20 Stunden Reaktionszeit bei 60°C in flüssigem Ammoniak im Einschlußrohr keine Hydrido-Komplexe. Steigert man die Reaktionstemperatur auf 100°C , so werden zwar nach dem bereits früher berichteten Mechanismus [154] vermutlich primär Hydrido-Komplexe gebildet, was aus den isolierten und spektroskopisch identifizierten Nebenprodukten ziemlich sicher hervorgeht; jedoch sind die Hydridokomplexe unter den genannten Reaktionsbedingungen vermutlich nicht stabil und lagern sich in die CO-verbrückten, zweikernigen Rhodium-Komplexe $(\mu\text{-CO})_2[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}']_2$ (15) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; a: $\text{R}' = \text{CH}_3$, b: $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$) um.

2.3 Die Umsetzungen der Carbamoyl-carbonyl-Komplexe

$\text{Rh}(\text{CO})(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}'$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{PR}_2$)
mit Methanol

Setzt man die Carbamoyl-carbonyl-Komplexe 14a, b mit Methanol bei Raumtemperatur um, so beobachtet man lediglich für das in Methanol mäßig lösliche 14b eine Reaktion

unter Eliminierung von NH_3 entsprechend Gl. (10). Hierbei entsteht innerhalb einer Stunde der Carbomethoxo-carbonyl-Komplex 16b.



14a, das in Methanol und Ethanol nahezu unlöslich ist, bildet erst nach mehrstündigen Reaktionszeiten mit CH_3OH einen zu 16b analogen Esterkomplex 16a. Setzt man einer Suspension von 14a in Methanol Methylenchlorid als Lösungsvermittler zu, so bildet sich 16a innerhalb von 2 Stunden. Unabhängig davon, ob man in reinem Methanol oder einem $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch arbeitet, entstehen nebenher kleinere Mengen eines Dicarboxyl-Komplexes des Typs 13 ($\nu(\text{CO})$: 2040 und 1980 cm^{-1} , Probenaufnahme: fest in KBr) und ein nicht näher untersuchtes CO-Brücken-haltiges Derivat ($\nu(\text{C}=\text{O})$: 1815 und 1785 cm^{-1}). Letzteres ist aber nicht, wie ein Spektrenvergleich zeigt (Tab. 16), mit $(\mu\text{-CO})_2[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]_2$ (15a) (Tab. 15) identisch. Diese Nebenprodukte konnten bisher weder abgetrennt noch in Reinsubstanz isoliert werden, so daß $\text{Rh}(\text{CO})(\text{COOCH}_3)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (16a) primär durch die charakteristischen IR-Absorptionen der Estergruppierung (Tab. 16) identifiziert wurde (s. Abb. 19).

3. Spektrometrische Untersuchungen

3.1 Schwingungsspektren

3.1.1 IR- und Raman-Spektren der Komplexe $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{P}-\text{CH}_2)_3\text{CR}']\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{PR}_2$)

Anzahl und Intensität der IR- und Raman-aktiven CO-Valenzschwingungsbanden (Tab. 13) beweisen, daß $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{P}-\text{CH}_2)_3\text{CR}']\text{PF}_6$ (13) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; a: $\text{R}' = \text{CH}_3$, b: $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$) endständige CO-Gruppen in cis-Anordnung besitzen (Abb. 15).

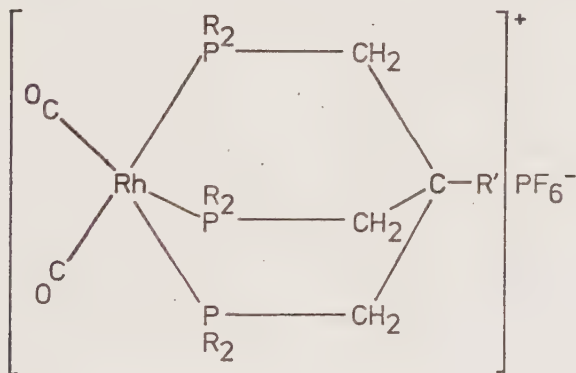


Abb. 15: Struktur von $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}']\text{PF}_6$ (13)
 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; a: $\text{R}' = \text{CH}_3$, b: $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$)

Die Zuordnung der Valenz- und Deformationsschwingungsbanden der PF_6 -Gruppe erfolgt auf Grund von Literaturdaten

Tab. 13 Charakteristische IR- und Raman-Banden (cm^{-1}) von $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{P}_2\text{POCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3$; 13a, $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$; 13b)

Verbindung:	$[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{P}_2\text{POCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{PF}_6$ (13a)			$[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{P}_2\text{POCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2]\text{PF}_6$ (13b)		
	IR		Raman	IR		Raman
Phase:	KBr	Nujol	CH_2Cl_2	KBr	Nujol	CH_2Cl_2
$\nu(\text{CO})$	2060 m-stSch. a)	2050 Sch.]	2053 s a)	2075 m-st a)		2066 s
	2050 st	2040 m-st]	2043 s-m	2055 m		2060 m-st
	1995 m-stSch. a)		1991 s-m a)			
	1985 st	1985 m-st	2000 st	1998 st		1995 m-st
$\nu(\text{PF}_6) \text{ F}_{1u}$	840 sst, br	830 sst, br	849 st	840 sst		847 st
$\delta(\text{RhCO})$					592 sSch.]	
					581 m	
					567 mSch.]	
$\delta(\text{PF}_6) \text{ E}_g$			564 s			
$\delta(\text{PF}_6) \text{ F}_{1u}$	557 st	560 st	560 m		560 st	560 m
$\delta(\text{RhCO})$	540 m	540 m	540 s			
$\nu(\text{RhC})$						
$\delta(\text{PF}_6) \text{ F}_{2g}$						
$\nu(\text{RhC})$	450 s	450 s	455 s-m			
$\nu(\text{RhC})$			201 m-st			
					528 sSch.]	
					518 m, br]	
					468 s-m	
					456 m	
					461 m	452 s-m
						207 m

Abkürzungen: wie in Tab. 1

a) Kristalleffekt

[168]. Die zu erwartenden vier $\delta(\text{RhCO})$ -Banden (Punktgruppe C_s) werden in den Schwingungsspektren von 13a, b nicht alle beobachtet und liegen möglicherweise unter den Absorptionen der PF_6 -Gruppe bei ca. 560 cm^{-1} . Die beiden $\nu(\text{RhC})$ -Schwingungsbanden können wegen ihrer starken Intensitäten [169] in den Raman-Spektren zweifelsfrei zugeordnet werden. Für die $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{P}_3$ -Koordinationspolyeder von 13a, b kommt eine verzerrt-trigonal-bipyramidale oder tetragonale Struktur in Frage [159]. Zwischen beiden Strukturen kann schwingungsspektroskopisch nicht unterschieden werden.

3.1.2 IR- und Raman-Spektren der Komplexe $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CONH}_2)-$ $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}'$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{PR}_2$)

Die charakteristischen IR- und Raman-Banden von $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}'$ (14) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; a: $\text{R}' = \text{CH}_3$, b: $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$) finden sich mit ihren Zuordnungen in Tab. 14. Im Bereich der CO-Valenzschwingungsbanden wird für 14a, b eine einzige Absorption bei ca. 1910 cm^{-1} beobachtet. Die für die Säureamidgruppe charakteristischen Banden [152, 153] konnten aufgefunden und eindeutig zugeordnet werden. Die gekoppelten ($\text{C}=\text{O}$)- und ($\text{C}=\text{N}$)-Valenzschwingungen sind unter den Absorptionen zwischen 1600 und 1540 cm^{-1} zu suchen. Eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Banden zu den jeweiligen Schwingungsformen ist jedoch nicht möglich, da in diesem Gebiet auch die NH_2 -Deformationsschwingung auftritt und Kopplungen zwischen den drei Schwingungen be-

Tab. 14 Charakteristische IR- und Raman-Banden (cm^{-1}) von $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}'$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$: 14a, $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$: 14b)

Verbindung: $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (14a)		Verbindung: $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2$ (14b)	
Spektrum: IR		Raman	
Phase:	IR	fest	
	KBr	Nujol	CH_2Cl_2
$\nu(\text{NH})$	3510 s 3360 s	3510 ss 3350 ss	3500 ss 3345 ss
$\nu(\text{CO})$	1920 sst	1908 st	1920 m, br
	1910 Sch	1910 st	1908 st
	1870 Sch	1875 Sch	1914 m
$\nu(>\text{C}=\text{O})$	1578 st	1576 mSch	1585 m
$\nu(>\text{C}=\text{N})$	1570 st	1568 m-st	1550 s-m
$\delta(\text{NH}_2)$	1541 st	1540 m-st	1545 sSch
$\rho(\text{NH}_2)$	1224 st	1222 m	1224 s-m
		CH_2Cl_2 -Bande	CH_2Cl_2 -Bande
$\gamma(\text{NH}_2)$	837 m-st	838 s-m	849 m
$\delta(\text{Rh}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \nwarrow \text{N} \end{smallmatrix})$	626 m	628 s-m	630 s-m
		626 m	630 m

Tab. 14 Fortsetzung

Verbindung: $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (14a)									
Spektrum:	IR		Raman		Rh(CO)(CONH ₂)(R ₂ PCH ₂) ₃ CCH ₂ PR ₂ (14b)				
	KBr	Nujol	CH ₂ Cl ₂	fest	KBr	Nujol	CH ₂ Cl ₂	fest	Raman
Phase:									
$\delta(\text{RhCO})$					579 s	585 s			
$\delta(\text{RhCO})$	558 s	560 s			560 m-st	560 m			
$\nu(\text{RhC})$	505 st	505 m-st		504 m-st	490 s	490 s		495 s-m	
				472 m ?					
$\nu(\text{RhC})$	455 m	455 s-m		455 m-st				454 sst	
$\nu(\text{Rh}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \nwarrow \text{N} \end{smallmatrix})$?				433 m				422 m	
$\nu(\text{RhP})$				201 m-st				200 s	
								191 s-m	

Abkürzungen: wie in Tab. 1

stehen können. Bemerkenswert erscheint das Auftreten zweier $\nu(\text{NH})$ -Banden in deutlich voneinander getrennten Schwingungsbereichen, nämlich bei 3500 und 3350 cm^{-1} . Von diesen kann die höherfrequente Bande zweifelsfrei endständigen (NH) -Bindungen zugeordnet werden, während die niederfrequente Bande - nur sie wird im Raman-Spektrum beobachtet - (NH) -Wasserstoffbrückenbindungen zuzuschreiben ist [153, 158]. Das Auftreten jeweils nur einer endständigen und Brücken- (NH) -Valenzschwingung (Tab. 14) zeigt an, daß die Moleküle 14a, b zumindest im Festzustand über schwache (NH) -Brücken assoziiert sein müssen (Abb. 16) und, daß die Assoziat

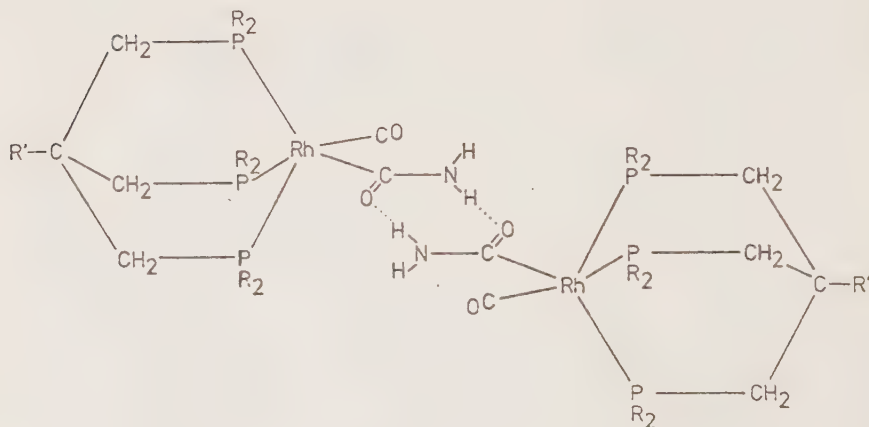


Abb. 16: Struktur von $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}'$ (14)

($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; a: $\text{R}' = \text{CH}_3$, b: $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$)

ein Inversionszentrum besitzen sollten. Ein derartiger Sachverhalt wurde kürzlich auch bei $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)(NO)(CONH}_2\text{)}$ beobachtet und röntgenographisch bestätigt [158].

3.1.3 IR- und Raman-Spektren der Komplexe $(\mu\text{-CO})_2[\text{Rh(R}_2\text{P-CH}_2)_3\text{CR}']_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{PR}_2$)

Für $(\mu\text{-CO})_2[\text{Rh(R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}']_2$ (15) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; a: $\text{R}' = \text{CH}_3$, b: $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$) wird auf Grund der unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse der zwei $\nu(\text{C=O})$ -Brücken-Valenzschwingungsbanden in den IR- und Raman-Spektren (Tab. 15), eine Dicobaltoctacarbonyl-ähnliche, lokale C_{2v} -Struktur [170, 171] angenommen (Abb. 17).

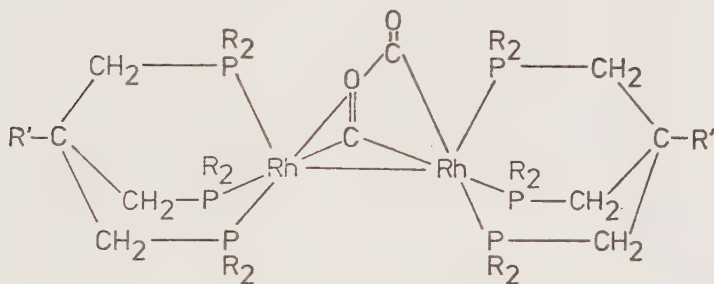


Abb. 17: Struktur von $(\mu\text{-CO})_2[\text{Rh(R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}']_2$ (15)
 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; a: $\text{R}' = \text{CH}_3$, b: $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$)

Tab. 15 Charakteristische IR- und Raman-Banden (cm^{-1}) von $(\mu\text{-CO})_2[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}']_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3$: 15a, $\text{R}' = \text{-CH}_2\text{PR}_2$: 15b)

Verbindung:		$(\mu\text{-CO})_2[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]_2$ (<u>15a</u>)		$(\mu\text{-CO})_2[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2]_2$ (<u>15b</u>)	
Spektrum:		IR	Raman	IR	Raman
Phase:		KBr	fest	KBr	fest
$\nu_{\text{C}}(\text{>C=O})$		1750 s-m	1748 st	1755 s-m	1753 m-st
$\nu_{\text{as}}(\text{>C=O})$		1720 sst	1720 ss	1720 st	1720 s
$\delta(\text{Rh}-\text{C=O})$		634 st		635 st	
		568 ss		578 s-m	
$\nu(\text{Rh}-\text{C})$			500 m		513 m
			433 m-st		432 m-st
$\nu(\text{RhRh})$?			119 m		

Abkürzungen: wie in Tab. 1

Da von 15a, b wegen ihrer Unlöslichkeit nur Festkörperspektren erhältlich sind, können Strukturen mit höherer Symmetrie und planarer Anordnung der $\text{Rh}_2(\text{CO})_2$ -Einheit nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Die Verbindungen 15a, b sind schwingungsspektroskopisch von besonderem Interesse, da sie neben den Phosphinliganden 12a, b, deren Schwingungsspektren bereits eingehend zugeordnet wurden [146, 147, 169], nur die Banden brückenständiger CO-Gruppen enthalten. Dabei überrascht, daß die (Rh_2C) -Brücken-Valenz- und (Rh_2CO) -Brücken-Deformationsschwingungen im gleichen Bereich auftreten (Tab. 15) wie die $\nu(\text{RhC})$ - und $\delta(\text{RhCO})$ -Banden endständiger $(\text{Rh}-\text{CO})$ -Gruppen. Die (RhC) -Valenzschwingungsbanden lassen sich wegen ihrer großen Intensität nur in den Raman-Spektren eindeutig zuordnen, während sie in den IR-Spektren durch intensive Ligandendeformationsschwingungen überdeckt werden. Die (RhCO) -Deformationsschwingungen werden umgekehrt nur in den IR-Spektren beobachtet. Insgesamt werden nicht alle für eine C_{2v} -Symmetrie zu erwartenden $\nu(\text{RhC})$ - und $\delta(\text{RhCO})$ -Banden aufgefunden.

In Abb. 18 sind die IR-Spektren von $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2]\text{PF}_6$ (13b), $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2$ (14b) und $(\mu\text{-CO})_2[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2]_2$ (15b) gegenübergestellt. Der Übergang vom Dicarbonyl-Kation zur neutralen Carbamoylmono-carbonyl-Verbindung und schließlich zum CO-verbrückten, zweikernigen Rhodium-Komplex ist daraus deutlich zu erkennen.

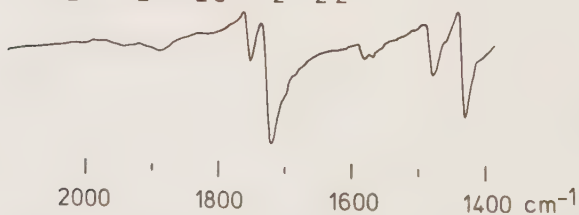
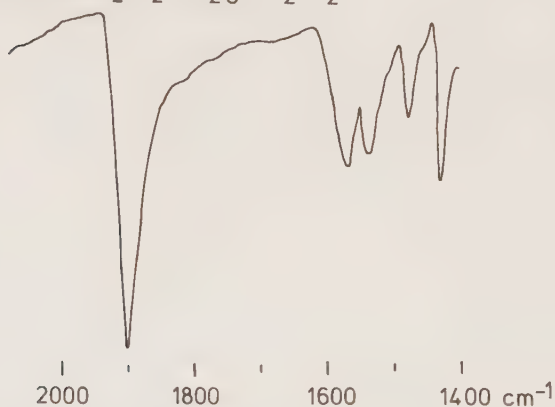
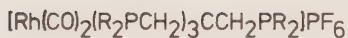


Abb. 18: IR-Spektren der Komplexe $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2]\text{PF}_6$ (13b), $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2$ (14b) und $(\mu\text{-CO})_2[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2]_2$ (15b) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), (fest in KBr)

3.1.4 IR-Spektren der Komplexe $\text{Rh}(\text{CO})(\text{COOCH}_3)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}'$
 $(\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5; \text{R}' = \text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{PR}_2)$

Von $\text{Rh}(\text{CO})(\text{COOCH}_3)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}'$ (16) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; a: $\text{R}' = \text{CH}_3$, b: $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$) konnten nur IR-Festkörperspektren aufgenommen werden, da sie sich einerseits im Raman-Laserlicht zersetzen und andererseits in Lösung allmählich unter Bildung verschiedener anderer Komplexe (vgl. präparative Ergebnisse) zerfallen. Die charakteristischen Banden von 16a, b finden sich mit ihren Zuordnungen in Tab. 16 zusammengestellt.

Tab. 16 Charakteristische IR-Banden von 16a, b in cm^{-1}

Verbindung:	<u>16a</u>	<u>16b</u>
Phase:	KBr	KBr
$\nu(\text{CO})$	1908 sst	1910 sst
$\nu(>\text{C}=\text{O})$	1812 s ^{a)} 1784 s-m ^{a)}	
$\nu(>\text{C}=\text{O})$ Ester- gruppe	1610 st	1620 st
$\nu[\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{H}_3)]$	1030 st	1012 st
$\rho(\text{CH}_3)$?	767 s-m	
$\delta(\text{Rh}-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow 0 \\ \searrow 0 \end{smallmatrix})$	637 m-st	633 s
und	580 s	589 s
$\delta(\text{RhCO})$	570 s	578 s
	560 s-m	559 s

Abkürzungen: wie in Tab. 1

a) siehe Text: präparative Ergebnisse.

In Abb. 19 sind die IR-Spektren der Carbomethoxo-carbonyl-Komplexe $\text{Rh}(\text{CO})(\text{COOCH}_3)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}'$ (16) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; a: $\text{R}' = \text{CH}_3$, b: $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$) gegenübergestellt. Die charakteristischen IR-Absorptionen der Estergruppierung sind darin deutlich zu erkennen (Pfeil).

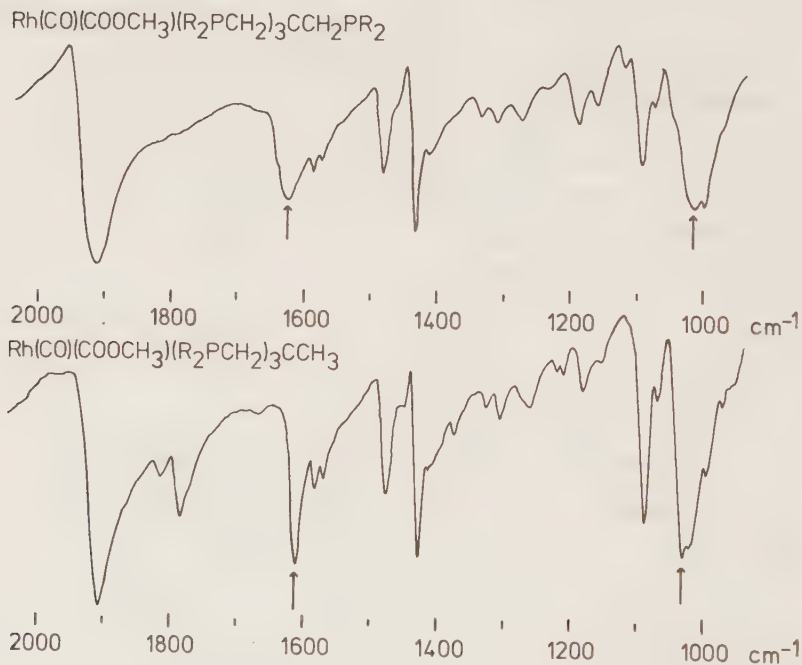


Abb. 19: IR-Spektren der Komplexe $\text{Rh}(\text{CO})(\text{COOCH}_3)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}'$ (16) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; a: $\text{R}' = \text{CH}_3$, b: $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$) (fest in KBr)

3.2 ^{31}P -PFT-NMR-Spektren

3.2.1 ^{31}P -PFT-NMR-Spektren der Komplexe $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{P}-\text{CH}_2)_3\text{CR}'\text{PF}_6]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{PR}_2$)

Das ^{31}P -PFT-NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{PF}_6$ (13a) zeigt nur ein einziges Signal bei $\delta = -8.4$ ppm, das die magnetische Äquivalenz aller drei P-Atome beweist (Abb. 15, Seite 57). Infolge Kopplung mit dem Rhodiumatom ($I = 1/2$) ist es zum Dublett (Tab. 17) aufgespalten. Für $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2]\text{PF}_6$ (13b) werden erwartungsgemäß zwei Signale bei $\delta = -7.2$ ppm (Dublett) und $\delta = +28.2$ ppm (Singulett) im Intensitätsverhältnis 3:1 beobachtet (Tab. 17). Auf Grund der Aufspaltung und auch der chemischen Verschiebung ist das Dublett den an das Rhodium koordinierten P-Atomen zuzuordnen, während das Singulett einer freien Phosphingruppe entspricht (Abb. 15). Ein weiteres, wenig intensives Singulett findet sich im ^{31}P -NMR-Spektrum von 13b bei $\delta = -27.0$ ppm und ist vermutlich auf ein Oxidationsprodukt des Liganden [172], das durch Zersetzung während der Messung entstanden ist, zurückzuführen. Die Tatsache, daß die koordinierten Phosphoratome in 13a, b jeweils nur ein einziges Signal geben [173], deutet darauf hin, daß 13a, b in Lösung fluktuierendes Verhalten zeigen. Allerdings ließ sich dieser Sachverhalt durch Tieftemperaturmessungen nicht weiter absichern, da 13a, b wegen ihrer geringen Löslichkeit bei tiefen Temperaturen aus ihren Lö-

Tab. 17 ^{31}P -PFT-NMR-Daten a) der Komplexe $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}']\text{PF}_6$ (13a, b) und $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{P-CH}_2)_3\text{CR}'$ (14a, b) im Vergleich mit $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}'$ (12a, b) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; a: $\text{R}' = \text{CH}_3$, b: $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$)

Verbindung	Chemische Verschiebung ^{b)} $\delta_{\text{koord.}}$, ppm	δ_{frei} , ppm	Kopplungskonst., J_{RHP} , Hz	Koordinationsverschieb. ^{c)} Δ , ppm	Lösungs- mittel
<u>12a</u>		+26.3 (s)			CD_2Cl_2
<u>12b</u>		+27.7 (s)			C_6D_6
<u>13a</u> ^{d)}	-8.4 (d)		103	-34.7	CD_2Cl_2
<u>13b</u> ^{e, f)}	-7.2 (d)	+28.2 (s)	98	-34.9	CD_2Cl_2
<u>14a</u>	-4.7 (d)		107	-31.0	CD_2Cl_2
<u>14b</u>	-3.4 (d)	+27.3 (s)	110	-31.1	CD_2Cl_2

Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett

- a) Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Raumtemperatur. ^{b)} δ -Werte bez. auf 85 % H_3PO_4 als ext. Standard; negatives Vorzeichen für Verschiebung nach niedrigerem Feld. ^{c)} $\delta_{\text{koord.}}$ - $\delta_{\text{Ligand}} = \Delta$. ^{d)} Signal von PF_6^- : +144.8 ppm (Septett), J_{PF} : 708 Hz. ^{e)} Signal von PF_6^- : +144.1 ppm (Septett), J_{PF} : 708 Hz. ^{f)} protonenentkoppeltes Spektrum.

sungen auskristallisieren. Die genauen δ -Werte und J_{RhP} von 13a, b sind in Tab. 17 zusammengestellt.

3.2.2 ^{31}P -PFT-NMR-Spektren der Komplexe $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{P}-\text{CH}_2)_3\text{CR}'$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{PR}_2$)

Das ^{31}P -PFT-NMR-Spektrum von $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (14a) zeigt nur ein einziges Signal bei $\delta = -4.7$ ppm, das infolge Kopplung mit dem Rhodiumatom ($I = 1/2$) zum Dublett aufgespalten ist und beweist somit die magnetische Äquivalenz aller drei P-Atome. Dies deutet auf fluktuierendes Verhalten von 14a in Lösung hin. Letzteres konnte auch für $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2$ (14b) (Tab. 17) festgestellt werden, wegen begrenzter Löslichkeit der Substanzen jedoch durch Tieftemperaturmessungen nicht endgültig abgesichert werden. Für 14b werden ein Dublett bei $\delta = -3.4$ ppm und ein Singulett bei $\delta = +27.3$ ppm beobachtet. Das Intensitätsverhältnis beträgt ungefähr 3:1. Wie schon bei 13b ist das Dublett den drei an das Rhodium koordinierten P-Atomen zuzuordnen, für die auf Grund der magnetischen Äquivalenz fluktuierendes Verhalten anzunehmen ist. Das Singulett ist der unkoordinierten Phosphingruppe des Liganden zuzuschreiben. In Abb. 20 sind die ^{31}P -PFT-NMR-Spektren der Carbamoyl-carbonyl-Komplexe 14a, b gegenübergestellt. Der deutliche Unterschied der chemischen Verschiebungen der Signale koordinierter und unkoordinierter P-Atome wird daraus ersichtlich.



Abb. 20: ^{31}P -PFT-NMR-Spektren der Komplexe $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CONH}_2)-(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}'$ (14) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; a: $\text{R}' = \text{CH}_3$, b: $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$)

Wegen des Zerfalls von $\text{Rh}(\text{CO})(\text{COOCH}_3)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}'$ (16) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; a: $\text{R}' = \text{CH}_3$, b: $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$) in Lösung wurden keine ^{31}P -PFT-NMR-Spektren zur Charakterisierung dieser Verbindungen herangezogen.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Vorbemerkungen

Sämtliche Versuche werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der gereinigte Stickstoff mit einem Sauerstoffgehalt unter 10 ppm wird mit Molekularsieb (Porengröße 400 pm; Fa. Merck, Darmstadt) nachgetrocknet.

Als Reaktionsgefäße dienen Schlenkrohre mit seitlich angesetzten Hähnen. Alle sonstigen Arbeitsgefäße wie Fritten, Kolben etc. sind ebenfalls mit Hähnen versehen. Durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit gereinigtem Stickstoff werden die Arbeitsgefäße sauerstoff- und feuchtigkeitsfrei gemacht. Die verwendeten Lösungsmittel sind getrocknet (Lithiumalanat bzw. Molekularsieb) und N_2 -gesättigt.

Die Umsetzungen mit flüssigem Ammoniak werden in kühlbaren Fritten oder dickwandigen Einschlußrohren vorgenommen. Letztere können zur Bestimmung eventuell freigesetzter Gase an einer Geisslerpumpe nach Toepler geöffnet werden.

Das verwendete NH_3 wird in einer Falle über metallischem Natrium getrocknet und anschließend durch Kühlung mit Methanol/Trockeneis bzw. flüssigem Stickstoff in das Reaktionsgefäß einkondensiert.

Die Hochdruckreaktionen werden in einem 250 ml Rotierautoklaven aus hochwarmfestem Cr-Ni-Mo-Stahl durchgeführt. Die Füllung des Autoklaven erfolgt mittels dickwandiger

Glaseinsatzgefäße unter sorgfältigem Luftausschluß.

Nach der jeweiligen Reaktionszeit läßt man den Autoklaven unter CO-Druck erkalten und brennt dann das CO ab. Zur Entnahme der Reaktionsprodukte wird der Autoklav im N₂-Gegenstrom geöffnet.

C, H und N werden mikroanalytisch bestimmt. Die Phosphor-, Sauerstoff- und Schwefelanalysen wurden von der Fa. Dornis & Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim/Ruhr durchgeführt.

Alle Schmelzpunkte werden in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt und sind unkorrigiert.

2. Bemerkungen zu den Messungen

Zur Durchführung der Messungen und zur Aufnahme der Spektren werden folgende Geräte verwendet: Leitfähigkeitsmessungen: LF 39 der Fa. WTW Weilheim - Relative Molmassbestimmungen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer - Thermogravimetrie: Simultan Thermoanalyse Modell 429 der Fa. Netzsch Gerätebau GmbH Selb - IR-Spektren: Beckman IR 12 und IR 7 Doppelstrahlspektrometer, Zeiss IR Spektralphotometer IMR 16 - FIR-Spektren: Beckman Fourier IR 720 A Spektrometer - Raman-Spektren: Cary 82 der Fa. Varian mit Kryptonlaser (Erregerlinie 647.1 nm) bzw. Argonlaser (Erregerlinie 514.5 nm) der Fa. Spectra Physics - ³¹P-PFT-NMR- und ¹H-NMR-Spektren: Jeol JNM-PS-100 mit Nicolet-Rechner Typ 1080.

Röntgenstrukturanalyse:

Zur Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6$ (5b) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) wurde ein geeignetes Kristallblättchen am Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator) im ω -Scanverfahren im Bereich der halben Reflexionskugel bis $\vartheta_{\text{Max}} = 20^\circ$ vermessen. Die 9600 Reflexintensitäten wurden nach den üblichen Korrekturen in F_o^2 -Werte umgerechnet und gemittelt. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Für die Strukturbestimmung mit Patterson- und Fouriermethoden stand ein Datensatz von 4213 Reflexen zur Verfügung; davon war für 917 Reflexe $F_o \leq 2\sigma(F_o)$. Die Verfeinerung erfolgte auf Grund der großen Parameterzahl im bloc-matrix-least-squares-Verfahren (5 überlappende Blöcke). Alle Berechnungen erfolgten mit dem Programmsystem SHELX-76 [174] an der Rechenanlage TR 440 des Regionalen Rechenzentrums Erlangen. Die Atomparameter sind in Tab. 18 zusammengestellt. Die anisotropen Temperaturfaktoren finden sich in Tab. 19.

Tab. 18 Atomparameter (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale in Klammern)

Atom	x/a	y/b	z/c
Rh	0.3072(1)	0.1080(1)	0.1361(1)
P(1)	0.2612(2)	0.2139(4)	0.2092(2)
P(2)	0.2521(3)	-0.0200(4)	0.1955(2)
P(3)	0.2207(2)	0.1383(3)	0.0517(2)
P(4)	0.3430(2)	0.2634(4)	0.0776(2)
O(1)	0.3803(5)	-0.0174(9)	0.1194(5)
O(2)	0.4062(6)	0.0441(9)	0.1737(5)
N(1)	0.2288(7)	0.0910(11)	0.2381(6)
N(2)	0.2650(6)	0.2566(10)	0.0280(5)
C(1)	0.1871(9)	0.3191(15)	0.2037(8)
C(2)	0.2058(10)	0.4355(15)	0.1952(9)
C(3)	0.1427(9)	0.5198(15)	0.1926(7)
C(4)	0.0686(11)	0.4792(16)	0.1971(9)
C(5)	0.0593(10)	0.3642(14)	0.2024(8)
C(6)	0.1158(9)	0.2826(16)	0.2065(8)
C(7)	0.3283(8)	0.2794(14)	0.2686(7)
C(8)	0.4003(9)	0.2773(15)	0.2611(8)
C(9)	0.4534(10)	0.3327(16)	0.3044(8)
C(10)	0.4316(11)	0.3851(17)	0.3513(9)
C(11)	0.3599(10)	0.3842(17)	0.3603(9)
C(12)	0.3076(10)	0.3309(16)	0.3164(8)
C(13)	0.1710(8)	-0.1013(14)	0.1641(7)

Tab. 18 Fortsetzung

Atom	x/a	y/b	z/c
C(14)	0.1738(9)	-0.1688(14)	0.1134(7)
C(15)	0.1117(9)	-0.2319(15)	0.0872(8)
C(16)	0.0494(10)	-0.2264(15)	0.1111(8)
C(17)	0.0452(10)	-0.1631(15)	0.1613(8)
C(18)	0.1063(9)	-0.0965(15)	0.1877(8)
C(19)	0.3046(9)	-0.1228(14)	0.2472(7)
C(20)	0.2953(10)	-0.2439(16)	0.2422(9)
C(21)	0.3371(10)	-0.3178(17)	0.2853(8)
C(22)	0.3887(10)	-0.2752(16)	0.3276(9)
C(23)	0.3967(11)	-0.1553(16)	0.3337(9)
C(24)	0.3552(10)	-0.0756(16)	0.2915(8)
C(25)	0.2141(8)	0.0315(13)	-0.0102(7)
C(26)	0.1651(9)	0.0546(14)	-0.0627(7)
C(27)	0.1652(9)	-0.0256(14)	-0.1108(8)
C(28)	0.2096(9)	-0.1226(15)	-0.1041(8)
C(29)	0.2585(10)	-0.1449(16)	-0.0526(8)
C(30)	0.2609(9)	-0.0659(13)	-0.0041(8)
C(31)	0.1282(7)	0.1844(12)	0.0535(6)
C(32)	0.0746(8)	0.0998(14)	0.0567(7)
C(33)	0.0041(9)	0.1357(14)	0.0607(7)
C(34)	-0.0135(9)	0.2519(14)	0.0611(8)
C(35)	0.0370(9)	0.3345(15)	0.0542(7)
C(36)	0.1088(8)	0.3034(13)	0.0514(7)

Tab. 18 Fortsetzung

Atom	x/a	y/b	z/c
C(37)	0.4191(8)	0.2487(13)	0.0388(7)
C(38)	0.4642(9)	0.1521(14)	0.0484(7)
C(39)	0.5246(9)	0.1464(15)	0.0191(8)
C(40)	0.5406(9)	0.2315(14)	-0.0175(8)
C(41)	0.4957(10)	0.3245(17)	-0.0290(9)
C(42)	0.4322(10)	0.3353(16)	-0.0010(8)
C(43)	0.3511(8)	0.4163(13)	0.1010(7)
C(44)	0.4101(9)	0.4470(14)	0.1446(8)
C(45)	0.4189(10)	0.5690(15)	0.1608(9)
C(46)	0.3734(10)	0.6522(16)	0.1328(8)
C(47)	0.3166(10)	0.6222(16)	0.0903(8)
C(48)	0.3029(9)	0.5007(14)	0.0740(8)
P(5)	0.1568(3)	0.4695(5)	0.8901(2)
F(1)	0.1300(7)	0.3966(11)	0.8320(6)
F(2)	0.1782(7)	0.5496(11)	0.9453(6)
F(3)	0.0774(8)	0.4514(14)	0.9085(7)
F(4)	0.1212(8)	0.5907(13)	0.8590(7)
F(5)	0.1793(9)	0.3513(13)	0.9228(7)
F(6)	0.2250(8)	0.5040(13)	0.8644(7)
F(3)'	0.2325(11)	0.4089(17)	0.9106(9)
F(4)'	0.1859(12)	0.5617(18)	0.8481(9)
F(5)'	0.1220(12)	0.3727(18)	0.9278(10)
F(6)'	0.0824(11)	0.5282(19)	0.8762(10)

Tab. 19 Anisotrope Temperaturfaktoren (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale in Klammern)

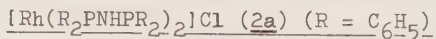
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rh	0.0286(7)	0.0302(7)	0.0438(8)	0.0015(7)	0.0019(5)	0.0011(6)
P(1)	0.0355(23)	0.0362(24)	0.0436(24)	0.0006(21)	0.0011(20)	0.0000(20)
P(2)	0.0424(23)	0.0360(23)	0.0505(24)	0.0049(21)	0.0056(21)	-0.0003(20)
P(3)	0.0289(19)	0.0326(20)	0.0445(21)	0.0024(18)	0.0043(17)	-0.0008(17)
P(4)	0.0326(19)	0.0330(20)	0.0491(22)	0.0030(19)	0.0064(18)	-0.0013(18)

3. Darstellung der Ausgangsverbindungen

R_2PNHPR_2 (1) ($R = C_6H_5$) wurde nach einer Vorschrift von Nöth und Meinel [92] hergestellt. Die Darstellung der Liganden $(R_2PCH_2)_3CR'$ (12) ($R = C_6H_5$; a: $R' = CH_3$, b: $R' = -CH_2PR_2$) erfolgte nach einem von Hewertson und Watson [148] bzw. Ellermann et al. [146, 147] beschriebenen Verfahren. $[Rh(C_2H_4)_2Cl]_2$ und $[Rh(CO)_2Cl]_2$ wurden ebenfalls nach Literaturmethoden [175, 176] hergestellt. Das eingesetzte $RhCl_3(H_2O)_3$ stammte von der Fa. Merck, Darmstadt.

4. Beschreibung der Versuche

4.1 Di[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']rhodium(I)-chlorid



Zu 735.0 mg (1.9 mmol) $[Rh(C_2H_4)_2Cl]_2$, suspendiert in 40 ml CH_3OH , wird unter Rühren eine Lösung von 2.950 g (7.7 mmol) 1 in 60 ml Benzol innerhalb 2 h langsam zuge-
tropft. Man rührt weitere 15 h bei ca. 20°C und fällt anschließend mit 200 ml Petrolether. Der Niederschlag wird abgesaugt (D 4) und das so erhaltene Rohprodukt im Soxleth mit CH_3OH extrahiert. Beim Abkühlen kristallisiert 2a in feinsten gelben Nadelbüscheln aus. Man saugt ab (P 3), wäscht zweimal mit je 25 ml Petrolether und trocknet 2h im Hochvak. Ausb. ca. 82 %, Schmp. 280°C (Zers.). Die Verbindung löst sich mäßig in CH_3OH und spurenweise in Aceton.

In CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Benzol und Petrolether ist sie unlöslich.

$\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{ClN}_2\text{P}_4\text{Rh}$ (909.1)

Ber. C 63.42 H 4.66 N 3.08

Gef. C 63.49 H 4.78 N 3.22

Leitfähigkeit in CH_3OH (22°C): $41 \text{ cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$, $\nu = 364 \text{ l mol}^{-1}$.

4.2 Di[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']rhodium(I)-hexafluorophosphat(V) $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6$ (2b) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

1.0 g (1.1 mmol) 2a werden in 30 ml Methanol unter Erwärmen gelöst und mit 0.5 g (3.1 mmol) NH_4PF_6 in 10 ml Methanol versetzt. Nach 15-stündigem Stehen bei ca. 5°C kristallisiert 2b in gelben Nadeln aus. Man saugt ab (P 3), wäscht dreimal mit je 5 ml Methanol, anschließend mit 20 ml Ether und trocknet dann 4 h im Hochvak. Ausb. ca. 87 %, Zers.-P. 220°C . 2b löst sich nicht in Benzol, CH_2Cl_2 und CHCl_3 . In CH_3OH ist 2b kaum löslich, gut hingegen in Aceton.

$\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}_5\text{Rh}$ (1018.6)

Ber. C 56.60 H 4.16 N 2.75

Gef. C 56.30 H 4.25 N 2.83

Leitfähigkeit in Aceton (24°C): $97 \text{ cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$, $\nu = 1713 \text{ l mol}^{-1}$.

4.3 Di[bis(diphenylphosphino)-N-deutero-amin-P,P']-rhodium(I)-chlorid $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNDPR}_2)_2]\text{Cl}$ (3a) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

100.0 mg (0.11 mmol) 2a werden in 5 ml CD_3OD gelöst und 6 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird das Lösungsmittel im Vak. abgezogen, der Rückstand erneut in 5 ml CD_3OD gelöst und weitere 6 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vak. und vierstdg. Trocknen im Hochvak. erhält man analysenreines 3a in Form eines gelben Pulvers. Zers.-P. 275°C .

$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{ClD}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{Rh}$ (911.1)

Ber. C 63.28 H 4.43 D 0.44 N 3.07

Gef. C 63.75 H 4.78 N 3.53

4.4 Di[bis(diphenylphosphino)-N-deutero-amin-P,P']-rhodium(I)-hexafluorophosphat(V) $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNDPR}_2)_2]\text{PF}_6$ (3b) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Die Darstellung erfolgt in analoger Weise wie oben für 3a beschrieben. Man geht jedoch von 100.0 mg (0.1 mmol) 2b aus und löst in 5 ml eines Gemisches aus $(\text{CD}_3)_2\text{CO}/\text{CD}_3\text{OD}$ (4:1). Zers.-P. 200°C .

$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{D}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{P}_5\text{Rh}$ (1020.7)

Ber. C 56.49 H 3.95 D 0.40 N 2.75

Gef. C 56.40 H 4.30 N 2.98

4.5 Carbonyl-di[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']rhodium(I)-chlorid [Rh(CO)(R₂PNHPR₂)₂]Cl (4a) (R = C₆H₅)

M e t h o d e A: Zu 665.0 mg (1.71 mmol) [Rh(CO)₂Cl]₂, gelöst in 35 ml Benzol, wird unter Rühren bei 20°C eine Lösung von 2.765 (7.2 mmol) 1 in 50 ml Benzol innerhalb 2 h langsam zugetropft. Man rührt noch weitere 5 h bei ca. 20°C und saugt dann den entstandenen gelben Niederschlag ab (D 4). Nach gründlichem Waschen mit dreimal je 25 ml Benzol, fünfmal je 25 ml CH₂Cl₂ und schließlich zweimal mit je 25 ml Petrolether trocknet man 4 h im Hochvak. Ausb. ca. 47 %, Zers.-P. 285°C. Die Verbindung ist unlöslich in Benzol, Toluol, CH₂Cl₂ und Petrolether. In THF, CHCl₃ und Aceton löst sie sich in Spuren. In CH₃OH ist sie mäßig löslich, zersetzt sich aber allmählich unter CO-Abspaltung.

M e t h o d e B: In eine Lösung von 1.0 g (1.1 mmol) 2a in 80 ml CH₃OH wird bei Raumtemp. 15 min trockenes CO eingeleitet. Nach Zusatz von 100 ml Petrolether fällt gelbes 4a aus. Man saugt ab (P 3), wäscht viermal mit je 20 ml Petrolether und trocknet anschließend 4 h im Hochvak. Ausb. ca. 76 %. Die Identität mit dem nach Methode A dargestellten 4a folgt aus dem Vergleich der IR-Spektren.

C₄₉H₄₂ClN₂OP₄Rh (937.1)

Ber. C 62.80 H 4.52 N 2.99

Gef. C 62.23 H 4.17 N 2.44

Leitfähigkeit in CH₃OH (22°C): 33 cm²Ω⁻¹mol⁻¹, ν = 628 lmol⁻¹.

4.6 Carbonyl-di[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']rhodium(I)-
hexafluorophosphat(V)-Aceton(1/1) [Rh(CO)(R₂PNHPR₂)₂]PF₆:
(CH₃)₂CO (4b) (R = C₆H₅)

In eine Lösung von 1.0 g (0.98 mmol) 2b in 25 ml Aceton wird bei 20°C 5 min trockenes CO eingeleitet. Nach Zusatz von 100 ml Ether fällt 4b als gelbes Kristallpulver aus. Man saugt ab (P 3), wäscht zweimal mit je 20 ml Ether und trocknet anschließend 2 h im Hochvak. Ausb. ca. 90 %, Zers.-P. 185°C. Die Verbindung ist in Aceton gut, in CH₃OH wenig löslich. In Benzol, CH₂Cl₂, CHCl₃, Ether und Petrolether ist sie unlöslich.

C₅₂H₄₈F₆N₂O₂P₅Rh (1104.7)

Ber. C 56.54 H 4.38 N 2.54

Gef. C 56.19 H 4.65 N 2.70

Leitfähigkeit in Aceton (24°C): 109 cm²Ω⁻¹mol⁻¹, v = 1084 lmol⁻¹.

Der Solvensgehalt wurde auch thermogravimetrisch bestätigt.

4.7 Di[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-di-sauerstoff-rho-
dium(III)-chlorid [Rh(O₂)(R₂PNHPR₂)₂]Cl (5a) (R = C₆H₅)

Durch eine Lösung von 315.0 mg (0.35 mmol) 2a in 30 ml Methanol wird bei Raumtemp. 5 min trockenes O₂ geleitet. Nach Zusatz von 100 ml Ether fällt 5a nach einigem Stehen als blaßgelbes Kristallpulver aus. Man saugt ab (D 4), wäscht zweimal mit je 10 ml Ether und trocknet anschließend

2 h im Hochvak. Ausb. ca. 50 %, Schmp. 275°C (Zers.). Die Verbindung ist nur in CH₃OH löslich. Dabei tritt langsame Zersetzung unter O₂-Abspaltung ein.

C₄₈H₄₂ClN₂O₂P₄Rh (941.1)

Ber. C 61.26 H 4.50 N 2.98 O 3.40

Gef. C 61.28 H 4.84 N 2.97 O 3.56

Leitfähigkeit in CH₃OH (22°C): 32 cm²Ω⁻¹mol⁻¹, v = 364 l mol⁻¹.

4.8 Di[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-di-sauerstoff-rhodium(III)-hexafluorophosphat(V)-Aceton(2/1) [Rh(O₂)-(R₂PNHPR₂)₂]PF₆·0.5 (CH₃)₂CO (5b) (R = C₆H₅)

Durch eine Lösung von 380.0 mg (0.37 mmol) 2b in 20 ml Aceton wird bei 20°C 10 min trockenes O₂ geleitet. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich dabei langsam dunkelbraun. Nach Zusatz von 50 ml Petrolether fällt ein brauner, feinkristalliner Niederschlag aus, der abgesaugt (P 3), dreimal mit je 20 ml Petrolether gewaschen und anschließend 6 h im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. ca. 55 %, Zers.-P. 155°C. Löslich in Aceton unter langsamer Zersetzung.

C₄₈H₄₂F₆N₂O₂P₅Rh·0.5 C₃H₆O (1079.7)

Ber. C 55.07 H 4.20 N 2.59

Gef. C 55.02 H 4.43 N 2.34

Leitfähigkeit in Aceton (24°C): 102 cm²Ω⁻¹mol⁻¹, v = 1816 l mol⁻¹.

Der Solvensgehalt wurde auch thermogravimetrisch bestätigt.

Zur Röntgenstruktur geeignete, acetonfreie Kristalle von 5b wurden erhalten, indem man 2b, gemäß obiger Vorschrift, mit O_2 umsetzte. Die braune Reaktionslösung wurde dann vorsichtig mit Petrolether bis zum Auftreten einer kaum sichtbaren Trübung versetzt und dieses Gemisch (Aceton/Petrolether ca. 1:1) bei Raumtemp. stehengelassen. Nach ca. 3 h schieden sich an der Gefäßwandung gut ausgebildete, blättchenförmige Kristalle ab, die nach dem Abdekantieren der Mutterlauge dreimal mit je 25 ml Petrolether dekantierend gewaschen und anschließend 6 h im Hochvak. getrocknet wurden.

4.9 Di[bis(diphenylphosphino)-N-deutero-amin-P,P']-di-
sauerstoff-rhodium(III)-chlorid $[Rh(O_2)(R_2PNDPR_2)_2]Cl$
(6a) (R = C₆H₅)

In eine Lösung von 100.0 mg (0.11 mmol) 3a in 5 ml CD_3OD wird bei Raumtemp. 5 min trockenes O_2 eingeleitet. Nach Zusatz von 25 ml Ether fällt ein gelber Niederschlag aus, der abgesaugt (D 4) und zweimal mit je 10 ml Ether gewaschen wird. Anschließend trocknet man 2 h im Hochvak.

4.10 Di[bis(diphenylphosphino)-N-deutero-amin-P,P']-di-
sauerstoff-rhodium(III)-hexafluorophosphat(V)-Aceton-
d₆(2/1) $[Rh(O_2)(R_2PNDPR_2)_2]PF_6 \cdot 0.5 (CD_3)_2CO$ (6b)
(R = C₆H₅)

In eine Lösung von 100.0 mg (0.1 mmol) 3b in 5 ml eines

Gemisches von $(\text{CD}_3)_2\text{CO}/\text{CD}_3\text{OD}$ (4:1) wird bei Raumtemp. 5 min trockenes O_2 eingeleitet. Nach Zusatz von 25 ml Petrolether fällt ein beigefarbener Niederschlag aus, der abgesaugt (P 3) und zweimal mit je 10 ml Petrolether gewaschen wird. Anschließend trocknet man 6 h im Hochvak.

6a, b konnten nicht analysenrein erhalten werden. Sie sind mit Ausgangsmaterial verunreinigt und liegen, wie die IR-Spektren zeigen, als H/D-Gemische vor.

4.11 Di[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-di-schwefel-rhodium(III)-chlorid $[\text{Rh}(\text{S}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{Cl}$ (7a) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Zu einer Lösung von 400.9 mg (0.44 mmol) 2a in 40 ml Methanol werden bei Raumtemp. unter Rühren 30.8 mg (0.12 mmol) Schwefel, gelöst in 5 ml Benzol, innerhalb 10 min langsam zugetropft. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich dabei rasch dunkelbraun. Man rührt 15 h bei Raumtemp. und engt dann im Vak. auf ca. 20 ml ein. Nach Zusatz von dem gleichen Volumen Petrolether fällt nach einigem Stehen 7a als brauner, feinkristalliner Niederschlag aus. Man saugt ab (P 3), wäscht erst zweimal mit je 10 ml Benzol, dann dreimal mit je 20 ml Petrolether und trocknet anschließend 4 h im Hochvak. Ausb. ca. 62 %, Schmp. 210°C (Zers.). Die Verbindung löst sich gut in CH_3OH und wenig in Aceton, nicht hingegen in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Benzol und Petrolether.

$C_{48}H_{42}ClN_2P_4RhS_2$ (973.3)

Ber. C 59.24 H 4.35 N 2.88 S 6.59

Gef. C 59.91 H 4.50 N 2.84 S 6.56

Leitfähigkeit in CH_3OH ($22^\circ C$): $36 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\nu = 1122 \text{ l mol}^{-1}$.

4.12 Di[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-di-schwefel-rhodium(III)-hexafluorophosphat(V) $[Rh(S_2)(R_2PNHPR_2)_2]PF_6$ (7b) (R = C_6H_5)

Zu einer Lösung von 605.0 mg (0.59 mmol) 2b in 40 ml Aceton werden bei Raumtemp. unter Rühren 41.0 mg (0.16 mmol) Schwefel, gelöst in 10 ml Benzol, innerhalb 20 min langsam zugetropft. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich dabei rasch dunkelbraun. Man rührt noch 1 h bei Raumtemp. und zieht dann das Lösungsmittel im Vak. ab. Der braune Rückstand wird viermal mit je 25 ml Benzol unter gelindem Erwärmen digeriert und anschließend abgesaugt (P 3). Man wäscht noch zweimal mit je 20 ml Petrolether und trocknet dann 2 h im Hochvak. Ausb. ca. 76 %, Schmp. $180^\circ C$ (Zers.). Die Verbindung löst sich gut in Aceton, wenig in CH_3OH . In Benzol, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ und Petrolether ist sie unlöslich.

$C_{48}H_{42}F_6N_2P_5RhS_2$ (1082.8)

Ber. C 53.25 H 3.91 N 2.59 S 5.92

Gef. C 52.46 H 4.28 N 2.38 S 6.04

Leitfähigkeit in Aceton ($24^\circ C$): $90 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\nu = 1676 \text{ l mol}^{-1}$.

4.13 Di[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']- η^2 -kohlenstoffdisulfid-rhodium(III)-chlorid $[\text{Rh}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{Cl}$
(8) (R = C₆H₅)

250.0 mg (0.27 mmol) 2a werden in 20 ml Methanol gelöst und unter Rühren bei 20°C mit 5 ml CS₂ versetzt. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich dabei sofort tiefrot. Man rührt noch 30 min bei Raumtemp. und gibt dann 100 ml Ether zu. Nach einigem Stehen fallen rote Mikrokristalle aus, die abgesaugt (P 3) und viermal mit je 20 ml Ether gewaschen werden. Anschließend trocknet man 2 h im Hochvak. Ausb. ca. 70 %, Zers.-P. 160°C. Die Verbindung löst sich in CH₃OH und DMSO unter langsamer Zersetzung. In Aceton, Benzol, CH₂Cl₂, CHCl₃, Ether und Petrolether ist sie unlöslich.

C₄₉H₄₂ClN₂P₄RhS₂ (985.3)

Ber. C 59.73 H 4.30 N 2.84 S 6.51

Gef. C 59.35 H 4.55 N 3.22 S 6.34

Leitfähigkeit in CH₃OH (22°C): 18 cm²Ω⁻¹mol⁻¹, v = 1505 lmol⁻¹

4.14 Di[bis(diphenylphosphino)-N-deutero-amin-P,P']- η^2 -kohlenstoffdisulfid-rhodium(III)-chlorid $[\text{Rh}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{R}_2\text{PNDPR}_2)_2]\text{Cl}$ (2) (R = C₆H₅)

100.0 mg (0.11 mmol) 3a werden in 5 ml CD₃OD gelöst und mit 2 ml CS₂ versetzt. Man rührt die entstandene, tiefrote Lösung 30 min bei Raumtemp. und versetzt dann mit 25 ml

Ether. Der ausgefallene, rote Niederschlag wird abgesaugt (P 3) und viermal mit je 10 ml Ether gewaschen. Anschließend trocknet man 2 h im Hochvak. Zers.-P. 148°C.

$C_{49}H_{40}ClD_2N_2P_4RhS_2$ (987.3)

Ber. C 59.61 H 4.08 D 0.41 N 2.84

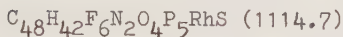
Gef. C 59.26 H 3.46 N 2.79

4.15 Di[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']- η^2 -sulfato-rhodium(III)-hexafluorophosphat(V) $[Rh(\eta^2-SO_4)(R_2PNHPR_2)_2]PF_6$
(10) (R = C_6H_5)

M e t h o d e A: In eine Lösung von 275.0 mg (0.27 mmol) 2b in 20 ml Aceton wird bei Raumtemp. ca. 10 min trockenes O_2 eingeleitet. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich dabei dunkelbraun. In diese Lösung leitet man nun trockenes SO_2 ein, wobei sofort eine Farbänderung nach blaßgelb zu beobachten ist. Man setzt das Einleiten noch 1 min fort und fällt dann mit 50 ml Petrolether. Der sehr feine, blaßgelbe Niederschlag wird abgesaugt (D 4), dreimal mit je 20 ml Petrolether gewaschen und 1 h im Hochvak. getrocknet. Umkristallisieren aus $CH_3OH/(CH_3)_2CO$ /Ether (1:1:5) liefert analysenreines, mikrokristallines 10. Ausb. ca. 50 %, Schmp. 249°C (Zers.). Löslich in Aceton, spurenweise in CH_3OH .

M e t h o d e B: Man löst 175.5 mg (0.16 mmol) 5b in 15 ml Aceton und leitet sofort in die Lösung bei Raumtemp. trockenes SO_2 ein (Dauer ca. 2 min). Die weitere Aufarbei-

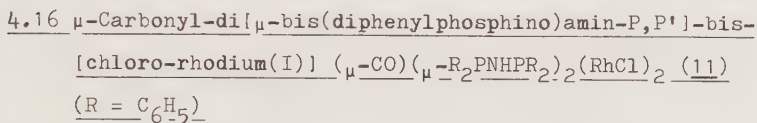
tung erfolgt dann wie unter A beschrieben. Die Identität des so erhaltenen 10 mit dem nach Methode A dargestellten folgt aus dem Vergleich der IR-Spektren.



Ber. C 51.72 H 3.80 N 2.51 S 2.88

Gef. C 51.71 H 3.93 N 2.81 S 2.82

Leitfähigkeit in Aceton (24°C): $96 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\nu = 2107 \text{ l mol}^{-1}$.



480.0 mg (0.51 mmol) 4a werden im Soxleth mit 100 ml Methanol 4 h extrahiert. Aus dem gelben Extrakt scheiden sich bereits in der Wärme rote Kristalle ab. Man filtriert noch heiß (P 4) und wäscht zweimal mit je 25 ml Methanol nach. (Auf die Weiterverarbeitung des gelben Filtrats wird im Anschluß eingegangen). Das rote, kristalline 11 wird noch dreimal mit je 25 ml Petrolether gewaschen und anschließend 4 h im Hochvak. getrocknet. Ausb. ca. 31 %, Schmp. 249°C (Zers.). Löslich in Benzol, CH₂Cl₂ und CHCl₃, unlöslich in CH₃OH, Aceton und Petrolether.



Ber. C 54.72 H 3.94 N 2.60

Gef. C 54.71 H 3.93 N 2.48

Leitfähigkeit in CH₂Cl₂ (22°C): keine

Molmasse (dampfdruckosmometrisch in Benzol): 1060.

Das gelbe Filtrat (s. obige Vorschrift) wird am Rotationsverdampfer auf ca. 30 ml eingeeengt. Beim Stehenlassen im Kühlschrank fallen innerhalb 20 h feine, gelbe Kristallnadeln aus, die abgesaugt (P 3) und dreimal mit je 25 ml Petrolether gewaschen werden. Anschließend trocknet man 4 h im Hochvak. Das so erhaltene Produkt wurde anhand von IR-Spektrum und Elementaranalyse als 2a identifiziert.

4.17 Darstellung der Dicarbonyl-Komplexe $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{P}-$
 $\text{CH}_2)_3\text{CR}'\text{I}]\text{PF}_6$ (13) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; a: $\text{R}' = \text{CH}_3$, b: $\text{R}' =$
 $-\text{CH}_2\text{PR}_2$)

Je 0.5 g (1.9 mmol) $\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ und 1.19 g (1.9 mmol) 12a bzw. 1.54 g (1.9 mmol) 12b werden mit 40 ml Ethanol versetzt und in einem 250 ml-Autoklaven bei 80°C 24 h unter einem CO-Druck von 200 bar gerührt. Die erhaltenen gelben Lösungen werden filtriert (P 3) und jeweils mit einer Lösung von 0.5 g (ca. 3 mmol) NH_4PF_6 in 10 ml Ethanol versetzt. Nach einigem Stehen bei Raumtemp. fällt ein gelber, feinkristalliner Niederschlag aus, der zweimal mit je 10 ml H_2O und anschließend dreimal mit je 20 ml Ether gewaschen wird. Umkristallisieren aus Aceton/Methanol 1:1 liefert die analysenreinen Substanzen. Die Verbindungen lösen sich in Aceton und CH_2Cl_2 gut, in CH_3OH nur mäßig. In Benzol, Ether und aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind sie unlöslich. Ausb. ca. 90 %.

4.17.1 Dicarbonyl-[1.1.1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethan-

P,P',P'']-rhodium(I)hexafluorophosphat(V) $[\text{Rh}(\text{CO})_2-$
 $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3]\text{PF}_6$ (13a) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

$\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_4\text{Rh}$ (928.6)

Ber. C 55.26 H 4.23 P 13.34

Gef. C 54.76 H 4.36 P 12.54

Leitfähigkeit in Aceton (22°C): $61 \text{ cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$,

$\nu = 753 \text{ l mol}^{-1}$; Schmp. 140°C (Zers.).

4.17.2 Dicarbonyl-[tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan-

P,P',P'',P''']-rhodium(I)-hexafluorophosphat(V) $[\text{Rh}(\text{CO})_2-$
 $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2]\text{PF}_6$ (13b) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

$\text{C}_{55}\text{H}_{48}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_5\text{Rh}$ (1112.8)

Ber. C 59.37 H 4.35 P 13.92

Gef. C 58.55 H 4.27 P 12.85

Leitfähigkeit in Aceton (22°C): $93 \text{ cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$,

$\nu = 2682 \text{ l mol}^{-1}$; Schmp. 270°C (Zers.).

4.18 Darstellung der Carbamoyl-carbonyl-Komplexe $\text{Rh}(\text{CO})-$

$(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}'$ (14) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; a: $\text{R}' = \text{CH}_3$,
b: $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$)

Auf 465 mg (0.5 mmol) 13a bzw. 556 mg (0.5 mmol) 13b werden im Einschlußrohr jeweils ca. 30 ml flüssiges Ammoniak aufkondensiert und die Einschlußrohre dann unter Vakuum abgeschmolzen. Die ionischen Komplexe gehen beim

Schütteln bei Raumtemp. in Lösung und nach einiger Zeit beginnen die Carbamoyl-carbonyl-Komplexe 14a, b in Form eines gelben Kristallpulvers auszufallen. Nach 16 h saugt man über eine Tauchfritte (P 3) ab und wäscht die Reaktionsprodukte bei -33°C viermal mit je 20 ml flüssigem Ammoniak. Anschließend trocknet man 1 h im Hochvak. Die Verbindungen 14a, b lösen sich wenig in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und Aceton. In Benzol, Ether und Petrolether sind sie unlöslich. Ausb. ca. 70 %.

4.18.1 Carbamoyl-carbonyl-[1.1.1-tris(diphenylphosphino-

methyl)ethan-P,P',P''-rhodium(I) $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CONH}_2)-$

$(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (14a) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

$\text{C}_{43}\text{H}_{41}\text{NO}_2\text{P}_3\text{Rh}$ (799.6)

Ber. C 64.59 H 5.17 N 1.75 P 11.62

Gef. C 65.43 H 5.13 N 2.49 P 11.54

Leitfähigkeit in CHCl_3 (22°C): keine

Molmasse (dampfdruckosmometrisch in CHCl_3): 764

Schmp. 216°C (Zers.).

4.18.2 Carbamoyl-carbonyl-[tetrakis(diphenylphosphinome-

thyl)methan-P,P',P'',P'''-rhodium(I) $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{P}-$

$\text{CH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2$ (14b) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

$\text{C}_{55}\text{H}_{50}\text{NO}_2\text{P}_4\text{Rh}$ (983.8)

Ber. C 67.15 H 5.12 N 1.42 P 12.59

Gef. C 66.77 H 5.31 N 1.10 P 12.32

Leitfähigkeit in CHCl_3 (22°C): keine

Molmasse (dampfdruckosmometrisch in CHCl_3): 935

Zers.-P. 220°C .

4.19 Darstellung der CO-verbrückten Komplexe $(\mu\text{-CO})_2[\text{Rh-}$
 $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}']_2$ (15) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; a: $\text{R}' = \text{CH}_3$, b: $\text{R}' =$
 $-\text{CH}_2\text{PR}_2$)

Auf 240 mg (0.3 mmol) 14a bzw. 295 mg (0.3 mmol) 14b werden im Einschlußrohr jeweils ca. 30 ml flüssiges Ammoniak aufkondensiert. Die unter Vakuum abgeschmolzenen Einschlußrohre werden dann in je einen Handautoklaven gebracht, in den ebenfalls ca. 30 ml flüssiges Ammoniak einkondensiert werden. Nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen bei 100°C werden die Einschlußrohre geöffnet und die entstandenen roten Kristalle von 15a, b über eine Tauchfritte (P 3) abgesaugt, dreimal mit je 30 ml flüssigem Ammoniak bei -33°C gewaschen und anschließend 1 h im Hochvak. getrocknet. In den Filtraten lassen sich nach Abdampfen des Ammoniak NH_4NCO und H_2NCONH_2 IR-spektroskopisch nachweisen. Eine weitere Reinigung der roten Kristalle erfolgt durch mehrmaliges Waschen mit jeweils 20 ml Benzol, CH_2Cl_2 und Petrolether, wobei Zersetzungsprodukte und unumgesetztes Ausgangsmaterial nahezu vollständig entfernt werden. Anschließend trocknet man 4 h im Hochvak. Umkristallisieren ist wegen der Unlöslichkeit von 15a, b in den gebräuchlichen organischen Solventien nicht möglich.

4.19.1 Di- μ -carbonyl-bis[1.1.1-tris(diphenylphosphino-
thyl)ethan-P,P',P'']-di-rhodium(0) (μ -CO)₂[Rh(R₂P-
CH₂)₃CCH₃]₂ (15a) (R = C₆H₅)

C₈₄H₇₈O₂P₆Rh₂ (1511.2)

Ber. C 66.76 H 5.20 P 12.30

Gef. C 64.93 H 5.10 P 13.85

Schmp. 241°C (Zers.); Ausb. ca. 35 %.

4.19.2 Di- μ -carbonyl-bis[tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-
methan-P,P',P'']-di-rhodium(0) (μ -CO)₂[Rh(R₂PCH₂)₃C-
CH₂PR₂]₂ (15b) (R = C₆H₅)

C₁₀₈H₉₆O₂P₈Rh₂ (1979.6)

Ber. C 69.02 H 5.15 P 13.18

Gef. C 68.89 H 5.26 P 12.99

Schmp. 250°C (Zers.); Ausb. ca. 50 %.

4.20 Carbomethoxo-carbonyl-[1.1.1-tris(diphenylphosphino-
methyl)ethan-P,P',P'']-rhodium(I) Rh(CO)(COOCH₃)(R₂P-
CH₂)₃CCH₃ (16a) (R = C₆H₅)

M e t h o d e A: 140 mg (0.18 mmol) 14a werden in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst, mit 10 ml CH₃OH versetzt und bei Raumtemp. gerührt. Der Ablauf der Reaktion kann durch den Nachweis des freigesetzten Ammoniaks in der Gasphase (feuchtes Indikatorpapier) verfolgt werden. Nach ca. 2 h wird filtriert (D 4) und das Lösungsmittel im Vak. abgezogen. Eine Reini-

gung durch Umkristallisieren ist infolge Zersetzung von 16a nicht möglich.

M e t h o d e B: 205 mg (0,26 mmol) 14a werden in 30 ml CH_3OH suspendiert und bei Raumtemp. gerührt. Unter langsamer NH_3 -Entwicklung (Nachweis s. oben) entsteht nach ca. 6 h eine gelbe Lösung, aus der 16a durch Abziehen des Lösungsmittels im Vak. isoliert wird.

$\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{O}_3\text{P}_3\text{Rh}$ (814,7)

Ber. C 64,87 H 5,20 P 11,41

Gef. C 64,64 H 5,55 P 11,58

4.21 Carbomethoxo-carbonyl-[tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan-P,P',P'']-rhodium(I) $\text{Rh}(\text{CO})(\text{COOCH}_3)(\text{R}_2\text{P}-\text{CH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2$ (16b) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

155 mg (0,16 mmol) 14b werden in 10 ml CH_3OH suspendiert und bei Raumtemp. gerührt. Nach ca. 15 min entsteht unter Freisetzung von Ammoniak (Nachweis s. oben) eine dunkelgelbe Lösung. Man rührt noch ca. 30 min bei Raumtemp. und zieht dann das Lösungsmittel im Vak. ab. 2 h Trocknen im Hochvak. liefert analysenreines 16b. Die Verbindung löst sich in Benzol und CH_2Cl_2 unter Zersetzung. Ausb. quantitativ. Zers.-P. 132°C .

$\text{C}_{56}\text{H}_{51}\text{O}_3\text{P}_4\text{Rh}$ (998,8)

Ber. C 67,34 H 5,15 P 12,40

Gef. C 66,41 H 5,14 P 13,20

Literaturverzeichnis

- 1 P. Uguagliati, G. Deganello, L. Busetto u. U. Belluco,
Inorg. Chem. 8, 1625 (1969).
- 2 G. Deganello, P. Uguagliati, B. Crociani u. U. Belluco,
J. Chem. Soc. (A) 1969, 2726.
- 3 L. Vaska u. J. Peone, Jr., J. Chem. Soc., Chem. Commun.
1971, 418.
- 4 B. E. Mann, C. Masters u. B. L. Shaw, J. Chem. Soc. (A)
1971, 1104.
- 5 A. Bright, B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw, R. M.
Slade u. R. E. Stainbank, J. Chem. Soc. (A) 1971, 1826.
- 6 D. F. Steele u. T. A. Stephenson, J. Chem. Soc., Dalton
Trans. 1972, 2161.
- 7 L. Vaska u. J. Peone, Jr., Inorg. Synth. 15, 64 (1974).
- 8 H. L. M. van Gaal, F. G. Moers u. J. J. Steggerda,
J. Organomet. Chem. 65, C 43 (1974).
- 9 H. L. M. van Gaal, F. L. A. van den Bekerom u. J. P.
J. Verlaan, J. Organomet. Chem. 114, C 35 (1976).
- 10 J. Browning, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, M. G.
Norton, A. J. M. Rattray, B. F. Taylor u. J. Mink,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 2061.
- 11 R. Poilblanc u. J. Gallay, J. Organomet. Chem. 27,
C 53 (1971).
- 12 D. F. Steele u. T. A. Stephenson, Inorg. Nucl. Chem.
Lett. 7, 877 (1971).

- 13 J. Gallay, D. de Montauzon u. R. Poilblanc, J. Organomet. Chem. 38, 179 (1971).
- 14 D. M. Barlex, M. J. Hacker u. R. D. W. Kemmitt, J. Organomet. Chem. 43, 425 (1972).
- 15 H. Schumann u. M. Heisler, J. Organomet. Chem. 153, 327 (1978).
- 16 J. J. Levison u. S. D. Robinson, J. Chem. Soc. (A) 1970, 2947.
- 17 S. D. Robinson u. M. F. Uttley, J. Chem. Soc. (A) 1971, 1254.
- 18 M. J. Bennett u. P. B. Donaldson, Inorg. Chem. 16, 1581 (1977).
- 19 M. J. Bennett u. P. B. Donaldson, Inorg. Chem. 16, 1585 (1977).
- 20 C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego u. A. Zazzetta, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 1828.
- 21 A. Nakamura, Y. Tatsuno u. S. Otsuka, Inorg. Chem. 11, 2058 (1972).
- 22 H. L. M. van Gaal u. F. L. A. van den Bekerom, J. Organomet. Chem. 134, 237 (1977).
- 23 H. L. M. van Gaal u. J. P. J. Verlaan, J. Organomet. Chem. 133, 93 (1977).
- 24 D. Commereuc, I. Douek u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A) 1970, 1771.
- 25 R. K. Poddar u. U. Agarwala, J. Coord. Chem. 6, 207 (1977).

- 26 M. Aresta u. C. F. Nobile, *Inorg. Chim. Acta* 24, L 49 (1977).
- 27 A. P. Ginsberg u. W. E. Lindsell, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2082 (1971).
- 28 P. Uguagliati, A. Palazzi, G. Deganello u. U. Belluco, *Inorg. Chem.* 9, 724 (1970).
- 29 Y. S. Sohn u. A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1144 (1972).
- 30 L. M. Haines, *Inorg. Chem.* 10, 1685 (1971).
- 31 R. R. Schrock u. J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2397 (1971).
- 32 L. M. Haines, *Inorg. Chem.* 9, 1517 (1970).
- 33 M. Green, T. A. Kuc u. S. H. Taylor, *J. Chem. Soc. (A)* 1971, 2334.
- 34 B. F. G. Johnson, J. Lewis u. D. A. White, *J. Chem. Soc. (A)* 1971, 2699.
- 35 R. Usón, L. A. Oro, J. A. Cuchi u. M. A. Garralda, *J. Organomet. Chem.* 116, C 35 (1976).
- 36 D. S. Gill u. P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* 87, 359 (1975).
- 37 S. J. Thompson, C. White u. P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* 136, 87 (1977).
- 38 G. K. N. Reddy u. B. R. Ramesh, *J. Organomet. Chem.* 87, 347 (1975).
- 39 G. K. N. Reddy u. B. R. Ramesh, *J. Organomet. Chem.* 67, 443 (1974).

- 40 C. Cocevar, G. Mestroni u. A. Camus, J. Organomet. Chem. 35, 389 (1972).
- 41 J. A. Kaduk u. J. A. Ibers, Inorg. Chem. 14, 3070 (1975).
- 42 B. L. Haymore u. J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 96, 3325 (1974).
- 43 S. Bhaduri, B. F. G. Johnson, C. J. Savory, J. A. Segal u. R. H. Walter, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 809.
- 44 R. W. Matthews, L. Parkhill u. M. J. Mays, J. Organomet. Chem. 139, C 77 (1977).
- 45 R. Uson, P. Lahuerta, D. Carmona, L. A. Oro u. K. Hildenbrand, J. Organomet. Chem. 157, 63 (1978).
- 46 J. Peone, jr. u. L. Vaska, Angew. Chem. 83, 497 (1971).
- 47 R. R. Schrock u. J. A. Osborn, Inorg. Chem. 9, 2339 (1970).
- 48 T. Rauchfuss u. D. M. Roundhill, J. Organomet. Chem. 59, C 30 (1973).
- 49 T. B. Rauchfuss u. D. M. Roundhill, J. Am. Chem. Soc. 96, 3098 (1974).
- 50 G. E. Hartwell u. P. W. Clark, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1970, 1115.
- 51 J. L. S. Curtis u. G. E. Hartwell, J. Organomet. Chem. 80, 119 (1974).
- 52 P. W. Clark u. G. E. Hartwell, J. Organomet. Chem. 102, 387 (1975).

- 53 M. A. Bennett, E. J. Hann u. R. N. Johnson, J. Organomet. Chem. 124, 189 (1977).
- 54 M. A. Bennett, S. J. Gruber, E. J. Hann u. R. S. Nyholm, J. Organomet. Chem. 29, C 12 (1971).
- 55 M. A. Bennett u. E. J. Hann, J. Organomet. Chem. 29, C 15 (1971).
- 56 P. R. Brookes, J. Organomet. Chem. 42, 459 (1972).
- 57 F. C. March, R. Mason, K. M. Thomas u. B. L. Shaw, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 584.
- 58 M. A. Bennett, J. N. Johnson u. I. B. Tomkins, J. Organomet. Chem. 128, 73 (1977).
- 59 F. S. Resd u. L. M. Venanzi, Helv. Chim. Acta 60, 2804 (1977).
- 60 N. W. Alcock, J. M. Brown u. J. C. Jeffery, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 829.
- 61 A. Sacco u. R. Ugo, J. Chem. Soc. 1964, 3274.
- 62 W. Hieber u. R. Kummer, Chem. Ber. 100, 148 (1967).
- 63 J. Chatt u. S. A. Butter, Chem. Commun. 1967, 501.
- 64 J. T. Mague, Inorg. Chem. 11, 2558 (1972).
- 65 D. A. Slack u. M. C. Baird, J. Organomet. Chem. 142, C 69 (1977).
- 66 M. Cowie, J. T. Mague u. A. R. Sanger, J. Am. Chem. Soc. 100, 3628 (1978).
- 67 M. Cowie, Inorg. Chem. 18, 286 (1979).
- 68 A. R. Sanger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 893.
- 69 C. P. Kubiak u. R. Eisenberg, J. Am. Chem. Soc. 99, 6129 (1977).

- 70 A. L. Balch u. B. Tulyathan, Inorg. Chem. 16, 2840 (1977).
- 71 J. A. McGinnety, N. C. Payne u. J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 91, 6301 (1969).
- 72 S. A. Butter u. J. Chatt, J. Chem. Soc. (A) 1970, 1411.
- 73 L. Vaska, L. S. Chen u. W. V. Miller, J. Am. Chem. Soc. 93, 6671 (1971).
- 74 J. T. Mague u. E. J. Davis, Inorg. Chem. 16, 131 (1977).
- 75 A. P. Ginsberg u. W. E. Lindsell, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 232.
- 76 D. D. Lehman u. D. F. Shriver, Inorg. Chem. 13, 2203 (1974).
- 77 P. R. Hoffmann, J. S. Miller, C. B. Ungermann u. K. G. Caulton, J. Am. Chem. Soc. 95, 7902 (1973).
- 78 N. G. Connelly, M. Green u. T. A. Kuc, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 542.
- 79 B. L. Haymore u. J. A. Ibers, Inorg. Chem. 14, 3060 (1975).
- 80 M. A. Bennett u. E. J. Hann, J. Organomet. Chem. 124, 213 (1977).
- 81 D. S. Payne u. A. P. Walker, J. Chem. Soc. (C) 1966, 498.
- 82 D. S. Payne, J. Mokuolu u. J. C. Speakman, Chem. Commun. 1965, 599.
- 83 G. Ewart, A. P. Lane, J. McKechnie u. D. S. Payne, J. Chem. Soc. 1964, 1543.
- 84 W. Seidel u. M. Alexiev, Z. Anorg. Allg. Chem. 438, 68 (1978).

- 85 R. J. Haines u. A. L. Du Preez, J. Organomet. Chem. 21, 181 (1970).
- 86 R. J. Haines u. A. L. Du Preez, Inorg. Chem. 11, 330 (1972).
- 87 H. Vahrenkamp u. W. Ehrl, Angew. Chem. 83, 937 (1971).
- 88 H. Schmidbaur, F. E. Wagner u. A. Wohlleben-Hammer, Chem. Ber. 112, 496 (1979).
- 89 P. W. Lednor, W. Beck, H. G. Fick u. H. Zippel, Chem. Ber. 111, 615 (1978).
- 90 P. W. Lednor, W. Beck u. H. G. Fick, J. Organomet. Chem. 113, C 19 (1976).
- 91 O. Schmitz-Du Mont, B. Ross u. H. Klieber, Angew. Chem. 79, 869 (1967).
- 92 H. Nöth u. L. Meinel, Z. Anorg. Allg. Chem. 349, 225 (1967).
- 93 J. Ellermann u. W. H. Gruber, Z. Naturforsch. 28b, 310 (1973).
- 94 J. Ellermann u. L. Mader, Z. Naturforsch., im Druck.
- 95 J. Ellermann, N. Geheeb, G. Zoubek u. G. Thiele, Z. Naturforsch. 32b, 1271 (1977).
- 96 M. Lietz, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg (1977).
- 97 J. Ellermann, E. F. Hohenberger u. M. Lietz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 98 J. Ellermann u. M. Lietz, Z. Naturforsch. 35b, im Druck (1980).

- 99 J. Ellermann, E. F. Hohenberger, W. Kehr, A. Pürzer u. G. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck (1980).
- 100 L. M. Haines u. E. Singleton, J. Organomet. Chem. 30, C 81 (1971).
- 101 T. E. Nappier, Jr., D. W. Meek, R. M. Kirchner u. J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 95, 4194 (1973).
- 102 V. J. Choy u. C. J. O'Connor, Coord. Chem. Rev. 9, 145 (1972/73).
- 103 A. Nakamura, Y. Tatsuno, M. Yamamoto u. S. Otsuka, J. Am. Chem. Soc. 93, 6052 (1971).
- 104 R. O. Harris, J. Powell, A. Walker u. P. V. Yaneff, J. Organomet. Chem. 141, 217 (1977).
- 105 J. Ellermann, H. A. Lindner, H. Schössner, G. Thiele u. G. Zoubek, Z. Naturforsch. 33b, 1386 (1978).
- 106 W. D. Bonds, Jr. u. J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 94, 3413 (1972).
- 107 M. C. Baird u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A) 1967, 865.
- 108 I. S. Butler u. A. E. Fenster, J. Organomet. Chem. 66, 161 (1974).
- 109 P. V. Yaneff, Coord. Chem. Rev. 23, 183 (1977).
- 110 H. le Bozec, P. Dixneuf, N. J. Taylor u. A. J. Carty, J. Organomet. Chem. 135, C 29 (1977).
- 111 H. Werner, K. Leonhard u. Ch. Burschka, J. Organomet. Chem. 160, 291 (1978).
- 112 W. O. Siegl, S. J. Lapporte u. J. P. Collman, Inorg. Chem. 10, 2158 (1971).

- 113 J. J. Levison u. S. D Robinson, J. Chem. Soc. (A) 1971, 762.
- 114 R. W. Horn, E. Weissberger u. J. P. Collman, Inorg. Chem. 9, 2367 (1970).
- 115 G. J. Kubas, Inorg. Chem. 18, 182 (1979).
- 116 T. E. Nappier, Jr. u. D. W. Meek, J. Am. Chem. Soc. 94, 306 (1972).
- 117 K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3. Auflage, S. 142 u. 241, John Wiley and Sons Inc., New York 1978.
- 118 M. A. Bennett, R. J. H. Clark u. D. L. Milner, Inorg. Chem. 6, 1647 (1967).
- 119 M. P. Brown, R. J. Puddephat, M. Rashidi u. K. R. Seddon, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978, 1540.
- 120 R. Colton, M. J. McCormick u. C. D. Pannan, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 823; Aust. J. Chem. 31, 1425 (1978).
- 121 J. S. Miller u. K. G. Caulton, J. Am. Chem. Soc. 97, 1067 (1975).
- 122 P. S. Pregosin u. R. W. Kunz, ^{31}P and ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, in der Reihe: NMR, Basic Principles and Progress - Grundlagen und Fortschritte, Bd. 16, Herausgeber: P. Diehl, E. Fluck u. R. Kosfeld, Springer Verlag Berlin 1979.
- 123 A. P. Ginsberg u. W. E. Lindsell, Inorg. Chem. 12, 1983 (1973).

- 124 C. K. Johnson, Oakridge National Laboratory, Report 3794, Oakridge Tenn. 1965, Upd. 1971; TR 440 Version: W. Kehr, Erlangen.
- 125 M. Laing, M. J. Nolte u. E. Singleton, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 660.
- 126 M. J. Nolte, E. Singleton u. M. Laing, J. Am. Chem. Soc. 97, 6396 (1975).
- 127 P. W. Clark u. G. E. Hartwell, J. Organomet. Chem. 96, 451 (1975).
- 128 R. Mason, G. Scollary, B. Moyle, K. I. Hardcastle, B. L. Shaw u. C. J. Moulton, J. Organomet. Chem. 113, C 49 (1976).
- 129 P. W. Clark, J. Organomet. Chem. 110, C 13 (1976).
- 130 M. A. Bennett, P. W. Clark, G. B. Robertson u. P. O. Whimp, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 1011.
- 131 M. A. Bennett u. P. W. Clark, J. Organomet. Chem. 110, 367 (1976).
- 132 M. A. Bennett, R. N. Johnson u. I. B. Tomkins, J. Organomet. Chem. 118, 205 (1976).
- 133 M. A. Bennett, R. N. Johnson u. I. B. Tomkins, J. Organomet. Chem. 133, 231 (1977).
- 134 P. W. Clark u. G. E. Hartwell, J. Organomet. Chem. 97, 117 (1975).
- 135 P. W. Clark u. G. E. Hartwell, Inorg. Chem. 9, 1948 (1970).
- 136 P. W. Clark u. A. J. Jones, J. Organomet. Chem. 122, C 41 (1976).

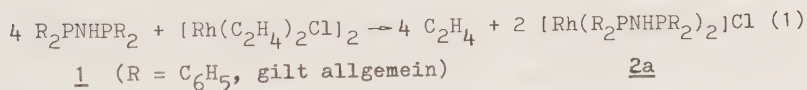
- 137 D. I. Hall u. R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1970, 488.
- 138 D. I. Hall u. R. Nyholm, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 804.
- 139 R. B. King, P. N. Kapoor u. R. N. Kapoor, Inorg. Chem. 10, 1841 (1971).
- 140 P. R. Blum u. D. W. Meek, Inorg. Chim. Acta 24, L 75 (1977).
- 141 A. P. Gaughan, Jr. u. J. A. Ibers, Inorg. Chem. 14, 352 (1975).
- 142 M. M. Taqui Khan u. A. E. Martell, Inorg. Chem. 13, 2961 (1974).
- 143 R. B. King, R. N. Kapoor, M. S. Saran u. P. N. Kapoor, Inorg. Chem. 10, 1851 (1971).
- 144 J. Ellermann u. J. F. Schindler, Z. Naturforsch. 30b, 914 (1975).
- 145 J. Ellermann u. W. Uller, Z. Naturforsch. 25b, 1353 (1970).
- 146 J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. 99, 653 (1966).
- 147 J. Ellermann, H. Behrens, H. Dobrzanski u. F. Poersch, Z. Anorg. Allg. Chem. 361, 306 (1968).
- 148 W. Hewertson u. H. R. Watson, J. Chem. Soc. 1962, 1490.
- 149 H. Behrens, Four Decades of Metal Carbonyl Chemistry in Liquid Ammonia, Aspects and Prospects; in R. West und F. G. A. Stone (Herausg.): Advances in Organometallic Chemistry, Bd. 18, Academic Press, New. York, im Druck.

- 150 H. Behrens, E. Lindner u. P. Pässler, Z. Anorg. Allg. Chem. 365, 137 (1969).
- 151 H. Behrens, E. Lindner, D. Maertens, P. Wild u. R. J. Lampe, J. Organomet. Chem. 34, 367 (1972).
- 152 H. Krohberger, H. Behrens u. J. Ellermann, J. Organomet. Chem. 46, 139 (1972).
- 153 J. Ellermann, H. Behrens u. H. Krohberger, J. Organomet. Chem. 46, 119 (1972).
- 154 J. Ellermann, J. F. Schindler, H. Behrens u. H. Schlenker, J. Organomet. Chem. 108, 239 (1976).
- 155 A. Pfister, H. Behrens u. M. Moll, Z. Anorg. Allg. Chem. 428, 53 (1977).
- 156 H. Behrens, R. J. Lampe, P. Merbach u. M. Moll, J. Organomet. Chem. 159, 201 (1978).
- 157 H. Behrens, A. Jungbauer, G. Landgraf, W. Popp u. P. Würstl, Third European Inorganic Chemistry Symposium, Cortona, Abstracts S. 23 (1978).
- 158 D. Messer, G. Landgraf u. H. Behrens, J. Organomet. Chem. 172, 349 (1979).
- 159 D. Bauernschmitt, H. Behrens u. J. Ellermann, Z. Naturforsch. 34b, 1362 (1979).
- 160 H. Behrens u. A. Jungbauer, Z. Naturforsch. 34b, im Druck.
- 161 H. Wagner, A. Jungbauer, G. Thiele u. H. Behrens, Z. Naturforsch. 34b, im Druck.
- 162 A. Jungbauer u. H. Behrens, Z. Naturforsch., im Druck.

- 163 A. Jungbauer u. H. Behrens, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 164 H. Behrens, G. Landgraf, P. Merbach u. M. Moll, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 165 H. Behrens, J. Ellermann u. E. F. Hohenberger, Z. Naturforsch., im Druck (1980).
- 166 D. J. Darensbourg u. M. Y. Darensbourg, Inorg. Chem. 9, 1691 (1970).
- 167 R. J. Angelici u. L. J. Blacik, Inorg. Chem. 11, 1754 (1972).
- 168 H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, 1. Aufl., S. 82, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1966.
- 169 J. Ellermann, H. Gäbelein u. W. Uller, Z. Anorg. Allg. Chem. 416, 117 (1975).
- 170 D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, S. 90, Edward Arnold Publishers, London 1967.
- 171 loc. cit. 117, S. 282.
- 172 T. A. Albright, W. J. Freeman u. E. E. Schweizer, J. Org. Chem. 40, 3437 (1975).
- 173 A. R. Sanger, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 120.
- 174 G. Sheldrick, University of Cambridge, Strukturbestimmungsprogramm SHELX-76, private Mitteilung;
TR 440 Version: W. Kehr, Erlangen 1977.
- 175 R. Cramer, Inorg. Synth. 15, 14 (1974).
- 176 J. Powell u. B. L. Shaw, J. Chem. Soc. (A) 1968, 211.

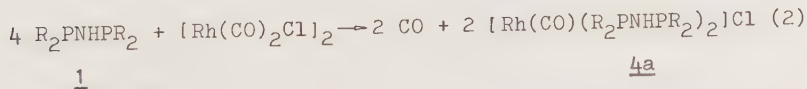
ZUSAMMENFASSUNG

Das zweizählige Bis(diphenylphosphino)amin R_2PNHPR_2 (1) ($R = C_6H_5$, gilt allgemein) reagiert mit $[Rh(C_2H_4)_2Cl]_2$ im Molverhältnis 4:1 zum quadratisch-planaren, ionischen Rhodium(I)-Komplex $[Rh(R_2PNHPR_2)_2]Cl$ (2a) [Gl. (1)].



Durch doppelte Umsetzung von 2a mit NH_4PF_6 erhält man das Hexafluorophosphat $[Rh(R_2PNHPR_2)_2]PF_6$ (2b). Die homologen N-Deuterokomplexe $[Rh(R_2PNDPR_2)_2]X$ ($X = Cl$: 3a, $X = PF_6$: 3b) sind durch H/D-Austausch mit CD_3OD bzw. mit einem $CD_3OD/(CD_3)_2CO$ -Gemisch zugänglich.

2a, b reagieren mit Kohlenmonoxid zu den Carbonyl-Komplexen $[Rh(CO)(R_2PNHPR_2)_2]X$ ($X = Cl$: 4a, $X = PF_6$: 4b). 4a ist auch aus 1 und $[Rh(CO)_2Cl]_2$ entsprechend Gl. (2) erhältlich.



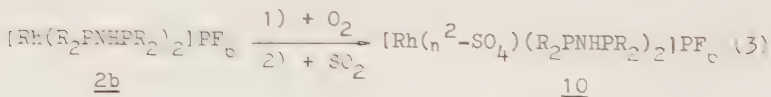
Die Reaktionen von $[Rh(R_2PNHPR_2)_2]X$ ($X = Cl$: 2a, $X = PF_6$: 2b) mit Sauerstoff führen zu den oktaedrischen Kom-

plexen $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$: 5a, $\text{X} = \text{PF}_6$: 5b). Die Struktur von 5b konnte röntgenographisch gesichert werden. Ausgehend von den entsprechenden N-Deuteroverbindungen 3a, b erhält man durch Umsetzung mit O_2 in CD_3OD (3a) bzw. $\text{CD}_3\text{OD}/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ -Gemisch (3b) die N-Deuterokomplexe $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNDPR}_2)_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$: 6a, $\text{X} = \text{PF}_6$: 6b).

Die Reaktionen von 2a, b mit elementarem Schwefel S_8 führen zu den Derivaten $[\text{Rh}(\text{S}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$: 7a, $\text{X} = \text{PF}_6$: 7b).

Durch oxidative Addition von CS_2 an 2a in CH_3OH bzw. an 3a in CD_3OD erhält man die $\eta^2\text{-CS}_2$ -Komplexe $[\text{Rh}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{Cl}$ (8) bzw. $[\text{Rh}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{R}_2\text{PNDPR}_2)_2]\text{Cl}$ (9).

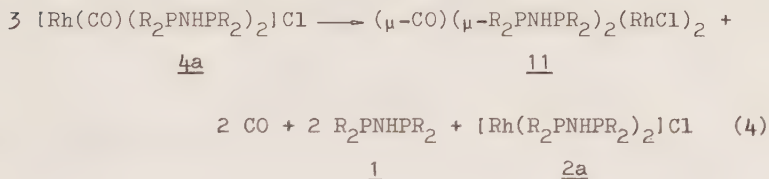
$[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6$ (5b) reagiert mit SO_2 zum η^2 -Sulfato-Komplex $[\text{Rh}(\eta^2\text{-SO}_4)(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6$ (10). Letzterer läßt sich auch in situ darstellen indem man in eine Lösung von $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PNHPR}_2)_2]\text{PF}_6$ (2b) zuerst O_2 und anschließend SO_2 einleitet [Gl. (3)].



Bemerkenswert erscheint, daß die Rhodium-chlorid-Komplexe 2a - 3a, 8 und 9, wie schwingungsspektroskopische Untersuchungen ergaben, im Festzustand jeweils über $(\text{NH} \cdots \text{Cl} \cdots \text{HN})$ - bzw. $(\text{ND} \cdots \text{Cl} \cdots \text{DN})$ -Brücken assoziiert sind. Dagegen zeigen die PF_6 -Salze 2b - 7b und 10 keinerlei Tendenz

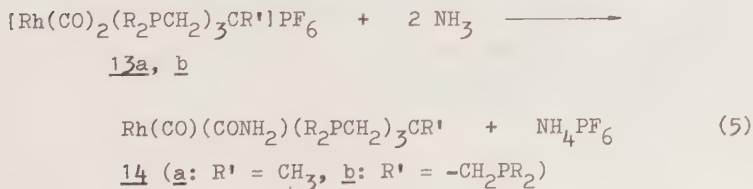
zur Ausbildung von $(\text{NH}\cdots\text{F}(\text{PF}_4)\text{F}\cdots\text{HN})$ - bzw. $(\text{ND}\cdots\text{F}(\text{PF}_4)\text{F}\cdots\text{DN})$ -Brücken.

Erhitzt man eine methanolische Lösung von 4a unter Rückfluß, so entsteht der CO- und Liganden-verbrückte, zweikernige Neutralkomplex 11 [Gl. (4)].

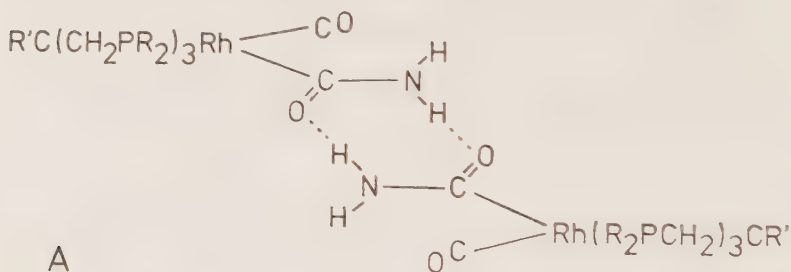


Die drei- und vierzähligen P-Liganden 1.1.1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (12a) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, gilt allgemein) und Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_4\text{C}$ (12b) bilden mit $\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ im Molverhältnis 1:1 in Ethanol unter hohen CO-Drucken die ionischen Dicarbonyl-Komplexe $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}']\text{Cl}$, die in Form ihrer Hexafluorophosphate $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}']\text{PF}_6$ ($\text{R}' = \text{CH}_3$: 13a, $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$: 13b) isoliert werden.

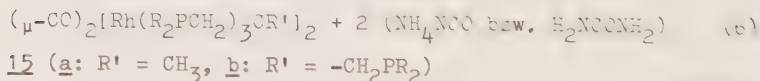
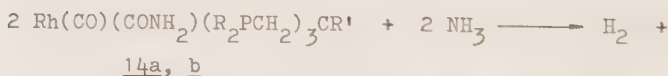
13a, b reagieren bei 20°C mit flüssigem Ammoniak zu den Carbamoyl-carbonyl-Komplexen $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}'$ ($\text{R}' = \text{CH}_3$: 14a, $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$: 14b) [Gl. (5)].



Aufgrund der IR- und Raman-Festkörperspektren sind die Carbamoyl-carbonyl-Komplexe 14a, b im Festzustand über Wasserstoffbrückenbindungen gemäß A assoziiert.



Bei 100°C in flüssigem Ammoniak bilden die Carbamoyl-carbonyl-Komplexe 14a, b die CO-verbrückten, zweikernigen Verbindungen $(\mu\text{-CO})_2[\text{Rh}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}']_2$ ($\text{R}' = \text{CH}_3$: 15a, $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$: 15b) [Gl. (6)].



Beim Behandeln von $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CONH}_2)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}'$ ($\text{R}' = \text{CH}_3$: 14a, $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$: 14b) mit Methanol entstehen die Carbo-methoxo-carbonyl-Komplexe $\text{Rh}(\text{CO})(\text{COOCH}_3)(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CR}'$ ($\text{R}' = \text{CH}_3$: 16a, $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{PR}_2$: 16b).

Die neuen Verbindungen werden, soweit möglich, an Hand ihrer IR-, FIR-, Raman-, ^{31}P -PFT-NMR- und ^1H -NMR-Spektren charakterisiert. Für die Aufnahme von Massenspektren zeigten die Verbindungen eine zu geringe Flüchtigkeit und konnten daher nicht ohne Zersetzung verdampft werden.

Lebenslauf

Ewald Friedrich Hohenberger

geboren am 23. Januar 1947 in Forchheim/Ofr.

als Sohn des kaufmänn. Angestellten Friedrich Hohenberger
und seiner Ehefrau Magdalena Hohenberger, geb. Hiltl.

Schulbildung:

1953 - 1958: Volksschule in Forchheim

1958 - 1967: Gymnasium in Forchheim

Reifezeugnis des mathematisch-naturwissen-
schaftlichen Gymnasiums Forchheim vom
20. Juli 1967

Seit dem Wintersemester 1967/68 Studium der Chemie an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplom-Chemiker-Vorprüfung am 26. Mai 1970

Diplom-Chemiker-Hauptprüfung im Juli 1973

Diplomarbeit von September 1973 bis August 1974:

"Rhodium(I)-Komplexe eines tetratertiären Phosphins"

Vom 1. Oktober 1973 bis 31. August 1974 studentische Hilfs-
kraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg. Vom 1. September 1974 bis 31. Oktober
1976 wissenschaftlicher Mitarbeiter (DFG - Prof. Dr. J.
Ellermann). Von November 1974 bis August 1976 nebenamtliche
Lehrkraft für das Fach Chemie am Nürnberger Lehrinstitut.
Seit 1. November 1976 Verwalter der Dienstgeschäfte eines
wissenschaftlichen Assistenten am Institut für Anorganische
Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

